ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ALFROY, chimiste industriel; AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'Ecole polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
M. BOURGEOIS, ancien élève de l'Ecole polytechnique, attaché au laboratoire de géologie du Collège de France
BOURGOIN, professeur à l'Ecole de pharmacie; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. CARNOT, directeur des études de l'Ecole des Mines; CHASTAIN, pharmacien en chef de la Pitié;
CLOEZ, examin. de sortie à l'Ecole polytechnique; CLOEZ fils, répét. à l'École polytechnique
CURIE (J.), préparateur du cours de minéralogie à la Sorbonne
DEBIZE, ing. en chef des man. de l'Etat; DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, s.-direct. des teintures aux Gobelins
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'Etat; DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique
EUVERTE, dir. des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès-sciences; GARNIER (Jules), ing. civil des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie; GIRARD, dir. du laboratoire municipal
GRANDEAU, doyen de la Faculté des sciences de Nancy; JOLY, maître de conférences à l'Ecole normale
L. GRUNER, inspecteur général des mines; HALLER, maître de conférences de chimie organique à la Faculté de Nancy
HENRIVAUX, s.-dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain; JOANNIS, docteur ès-sciences, agrégé de l'Université
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, directeur des usines de produits chimiques du Nord
LEMOINE, ing. en chef des ponts-et-chaus.; LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des Mines
MALLARD, prof. à l'École des Mines; MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Montpellier
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MOISSAN, Agrégé a l'École de pharmacie
MOUTIER, exam. de sortie à l'Ecole polytechnique; NIVOIT, prof. à l'École des p.-et-ch.; OGIER, doct. ès-sciences
PABST, s.-direct. du labor. municipal; PARMENTIER, s.-direct. du labor. d'enseig. chim. de la Faculté des sciences
PECHINET, direct. des usines de prod. chim. du Midi; RIBAN, direct. du labor. d'enseig. de la Sorbonne
PORTEZ, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École sup. de pharmacie
SARRAU, ingénieur en chef des poudres et salpêtres; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, m. de l'Institut, prof. au Conserv. des arts et métiers; SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répét. à l'École centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ingén. des poudres et salpêtres
VILLIERS, chef des travaux pratiques à l'École de pharmacie
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, etc.

TOME II. — MÉTALLOÏDES

2e Section — (2e *fascicule*)

Par MM. OGIER et JOANNIS

Carbone. — Cyanogène. — Cyanures.

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

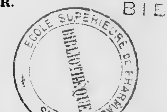
LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1885

CARBONE

Par **M. J. OGIER.**



Symbole C.
Équivalent = 6.
Poids atomique = 12.

Le carbone est, parmi les éléments chimiques, l'un des plus importants. Il se présente à nous sous des aspects multiples : diamant, graphite, carbones amorphes. Il forme avec les autres corps simples, et spécialement avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, un nombre immense de combinaisons, dont l'étude constitue aujourd'hui toute une branche de la science plus considérable à elle seule que le reste entier de la chimie.

Selon l'usage reçu, nous étudierons ici le carbone envisagé comme métalloïde et nous passerons ensuite en revue celles de ses combinaisons qui ne font pas partie du domaine habituel de la chimie organique.

CARBONE GAZEUX

1. Les matières désignées sous le nom générique de carbone, qui sont si différentes entre elles par quelques-unes de leurs propriétés chimiques, mais surtout par leurs propriétés physiques, densité, dureté, couleur, chaleur spécifique, peuvent être considérées comme résultant de la condensation d'un élément unique, jusqu'ici non isolé, et qui doit être un corps gazeux. L'analyse spectrale nous permet d'en soupçonner la présence dans les flammes hydrocarbonées, dans l'arc électrique jaillissant entre deux pointes de charbon de cornue, dans les tubes de Geissler renfermant certains gaz carbonés : nous pouvons même, comme nous le dirons plus loin, voir ce carbone gazeux d'une manière temporaire.

2. L'une des meilleures preuves que l'on puisse fournir de l'existence momentanée du carbone gazeux dans les milieux à haute température, est la syn-

thèse de l'acétylène, par union directe du carbone et de l'hydrogène dans l'arc électrique. La formation de l'acétylène, d'après M. Berthelot (*Mécanique chim.*, t. II, p. 334), absorbe en effet — $64^{Cal},0$. C'est un exemple de combinaison directe effectuée avec une absorption de chaleur considérable : cette combinaison ne saurait s'expliquer si l'on n'admet que l'arc électrique, ou simplement l'élévation de température qu'il détermine, a pour effet de changer l'état isomérique du corps simple et de le ramener à la forme gazeuse non condensée, en effectuant un travail supérieur à l'absorption de chaleur mesurée dans la combinaison : c'est sous cet état que le carbone devient véritablement apte à s'unir à l'hydrogène dans les conditions ordinaires des réactions directes, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur.

La connaissance de la quantité de chaleur absorbée dans la formation de l'acétylène, nous permet de nous rendre compte, au moins approximativement, de la grandeur du travail nécessaire pour transformer le carbone solide en carbone gazeux. En effet, lorsque deux corps simples forment directement plusieurs combinaisons, en proportions multiples, la première est d'habitude celle qui dégage le plus de chaleur : ainsi, la chaleur de formation du bioxyde de cuivre est moindre que le double de la chaleur de formation du protoxyde ($(Cu^2 + O^2) = 38^{Cal},4$; $(Cu^2 + O) = 21^{Cal},0$). Or, l'union du carbone solide avec l'oxygène, fournissant soit l'acide carbonique, soit l'oxyde de carbone, est en contradiction avec cette loi. En effet, tandis que $C^2 + O^2 = C^2O^2$ ne dégage que $+ 25^{Cal},8$, la combinaison de C^2O^2 avec O^2, formant de l'acide carbonique, dégage $+ 68^{Cal},2$. Si l'on admet que ces deux réactions ne sont réellement comparables qu'autant que le carbone aura été amené à son nouvel état moléculaire, et si l'on suppose que la formation de l'oxyde de carbone à partir de cet état moléculaire dégage autant de chaleur que celle de l'acide carbonique, c'est-à-dire $+ 68^{Cal},2$, on voit que le passage du carbone solide à l'état gazeux est accompagné d'une absorption de — $42^{Cal},8$, quantité qui est en effet plus que suffisante pour rendre compte de la formation directe de l'acétylène, avec dégagement de chaleur à partir du carbone gazeux et de l'hydrogène gazeux.

3. Voici d'autres preuves à l'appui de ces hypothèses sur l'existence de l'élément carbone à l'état de gaz. En général, les propriétés des combinaisons et celles des éléments qui les constituent présentent certaines relations : d'habitude, par exemple, les corps composés sont doués d'une volatilité moins grande que leurs éléments. Ainsi l'eau, produite par la combinaison de deux gaz permanents, est liquide; le gaz ammoniac est plus aisément coercible que l'hydrogène et l'azote, etc. Aucune relation de ce genre ne peut être observée entre le carbone et ses combinaisons les plus simples avec les métalloïdes. Ce n'est pas à ces composés peu condensés qu'il faut comparer le carbone tel que nous le connaissons, mais bien aux matières renfermant un nombre considérable d'équivalents de carbone, telles que les carbures à équivalents élevés, les combinaisons ulmiques, etc. Dans ces corps très complexes, les propriétés physiques du charbon proprement dit, couleur, insolubilité, volatilité, se retrouvent jusqu'à un certain point; en sorte que nous sommes amenés à considérer les différentes espèces de carbone connues, comme des termes ultimes de la condensation du véritable élément.

C'est ce que démontre l'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène simples, le formène par exemple, qui, sous l'influence de températures de plus en plus

élevées, se dédouble en carbures renfermant une quantité de carbone de plus en plus grande, jusqu'à fournir des produits où l'analyse la plus exacte ne permet plus guère de déceler la présence de l'hydrogène.

Ces considérations peuvent être appliquées à d'autres éléments : nous n'y insisterons pas davantage; il nous a paru bon de les développer dès le début de cet article, parce que ces notions permettent de comprendre pourquoi le carbone, sous ses différentes formes, présente des propriétés si dissemblables.

4. La volatilisation du carbone, sous l'influence des hautes températures développées dans l'arc électrique, est d'ailleurs un fait depuis longtemps constaté. Davy a d'abord observé le transport de la matière charbonneuse du pôle positif de l'arc vers le pôle négatif. Avec des instruments plus puissants, Despretz a pu voir le charbon volatilisé se déposer sur les parois du vase où se fait l'expérience : la pile doit fournir un courant d'une grande intensité pour que ce dépôt devienne rapidement visible.

Avec les machines Gramme à courants alternatifs, participant à la fois des piles par la grande quantité d'électricité qu'elles produisent, et de la bobine Ruhmkorff par leur tension, les effets que présente l'arc électrique dans le vide sont des plus intéressants, et permettent de constater aisément l'existence du carbone à l'état de vapeur. (Jamin et Manouvrier, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1271.) Dans un œuf électrique, où le vide a été fait à 12mm, la lumière jaillit d'elle-même entre les charbons, avec des apparences spéciales rappelant celles qu'on observe dans les tubes de Geissler. Ces charbons s'échauffent jusqu'au rouge blanc, et se volatilisent enfin rapidement, sous la double influence de l'échauffement et des courants. Le ballon se remplit alors d'un gaz bleu, de couleur analogue à la vapeur d'iode: après être devenues de plus en plus foncées, ces vapeurs se condensent en un dépôt opaque sur les parois du verre. Ce dépôt recueilli est soluble avec effervescence dans l'acide nitrique : on n'a pas encore vérifié s'il constitue du carbone absolument pur.

Les lampes électriques à incandescence se ternissent à la longue par suite du transport du carbone fortement chauffé, qui se dépose sur les parois du vase de de verre.

Ainsi, nous pouvons donc non seulement deviner l'existence du carbone gazeux, mais même l'observer temporairement sous cette forme: il n'a pas été jusqu'ici possible de le conserver dans cet état, c'est-à-dire d'empêcher sa condensation, sa polymérisation, si l'on veut; problème difficile, mais dont la solution n'est nullement impossible.

5. Il est une des propriétés importantes du carbone gazeux, que, sans l'avoir mesurée, nous pouvons connaître approximativement : c'est sa chaleur spécifique ; elle peut être déduite de celle de l'oxyde de carbone. En effet, ce gaz a, sous le même volume, la même chaleur spécifique que les gaz formés sans condensation et à volumes égaux (bioxyde d'azote, acide chlorhydrique), chaleur spécifique qui est la même que celle des gaz simples. Il est donc permis d'admettre que la combinaison

$$C^2 \text{ gaz.} + O^2 = C^2O^2$$

a lieu sans condensation, et que la chaleur spécifique du carbone gazeux est égale,

sous le même volume, à celle de l'hydrogène, de l'oxygène, etc.; pour l'unité de poids, ce chiffre devient égal à

$$\frac{3,4}{12} = 0,28.$$

DIAMANT

1. *Historique.* — Avant l'époque de Lavoisier, Anselme Boétius de Boot avait soupçonné que la matière du diamant devait avoir quelque ressemblance avec l'ambre, les matières huileuses, etc.; de son côté Newton, d'après des considérations tirées des propriétés optiques du diamant, avait prévu que cette substance était un corps combustible. A la fin du dix-septième siècle, des académiciens de Florence, Averani et Targioni, constatèrent la disparition du diamant lorsqu'on le chauffe au foyer d'un miroir ardent. Plus tard le grand-duc de Toscane, François de Lorraine, fit répéter sur différentes pierres précieuses un grand nombre d'essais du même genre; vers 1770, Darcet et divers autres observateurs vérifièrent de nouveau l'évaporation du diamant sous l'influence de la chaleur. Enfin Darcet et Rouelle (1775) reconnurent ce fait capital, que le diamant, facilement destructible lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, est au contraire absolument fixe, quand on le soumet à de hautes températures en le garantissant du contact de l'oxygène : ils réalisaient cette condition en l'enveloppant de poudre de charbon.

C'est Lavoisier qui a montré, d'une façon définitive, par des expériences faites à l'aide d'un verre ardent, que la destruction du diamant à l'air libre ne résulte pas d'une simple évaporation, mais que ce corps est une substance réellement combustible, à la manière du charbon ordinaire; qu'enfin, lorsqu'il disparaît au contact de l'air, il se réduit « en une espèce de gaz qui précipite l'eau de chaux, et qui a « beaucoup de ressemblance avec le gaz dégagé des effervescences, des fermentations « et des réductions métalliques ». La nature chimique du diamant se trouvait ainsi élucidée.

D'assez nombreuses expériences furent exécutées sur le même sujet jusqu'à Humphry Davy (*Ann. de chim. et de phys.*, t. I, p. 16), qui, en 1816, répéta la combustion du diamant dans l'oxygène pur, à l'aide de lentilles, en se plaçant dans des conditions convenables pour mesurer les volumes de gaz carbonique produits. Ayant fait absorber ce gaz par l'eau de chaux, il constata que le précipité formé dégageait par l'action des acides la même dose d'acide carbonique qu'un poids semblable de carbonate de chaux naturel.

Il vérifia également avec grand soin ce fait que la combustion du diamant ne donne naissance à aucune trace d'eau. Ces expériences ont donc mis en évidence la nature simple du diamant, dans lequel certains savants de cette époque soupçonnaient encore la présence de l'oxygène (Guyton-Morveau), ou même de l'hydrogène, comme l'ont cru Biot et Arago, qui pensaient expliquer par là le grand pouvoir réfringent de ce corps.

2. *Origines.* — Le diamant se rencontre dans les terrains d'alluvions provenant de la destruction des roches anciennes. Les terrains diamantifères de l'Inde sont connus depuis fort longtemps et exploités depuis plus de trois siècles : on les rencontre dans le Deckan, au Bengale, près de Golconde (mines de Kuddapah au nord du fleuve Penaz; de Banganpally; mines du Kistna inférieur, du côté de Golconde; Rivière à diamants, de Sunderpore à Sonapur; mines du district de Panna). Les terrains diamantifères de l'Inde ont été décrits comme formés de débris de cornaline, de jaspe, de grès et d'une argile rouge ferrugineuse. Dans le district de Panna, les grès sont nettement stratifiés. Dans le district de Kuddapah, on a vu le diamant enchâssé dans les grès eux-mêmes. L'extraction est des plus rudimentaires : on recueille le sable, on le lave, et on le secoue dans des tamis.

On le trouve également à Sumatra ; à Bornéo, dont les gisements ont fourni le plus gros diamant connu, pesant 367 carats. Le terrain diamantifère de Bornéo est une argile rouge recouvrant des fragments de serpentine, de quartz, de diorite, et autres roches, renfermant aussi de l'or et du platine. Les mines aurifères de l'Oural ont fourni quelques diamants dont la provenance authentique a été contestée. On peut avoir également des doutes sur l'existence réelle du diamant dans l'Amérique du Nord (Californie, et Caroline du Sud) et en Chine. On a trouvé quelques diamants en Australie (mines de Cudgegond). Les gîtes les plus importans sont actuellement ceux du Brésil et du Cap de Bonne-Espérance.

L'exploitation du diamant au Brésil date du commencement du dix-huitième siècle; pendant longtemps on a nié l'existence réelle des diamants au Brésil, et l'on croyait que les pierres provenant de ce pays avaient été apportées de l'Inde; c'est le contraire qui se produisait en réalité; certains marchands faisaient passer des diamants brésiliens dans l'Inde, où les prix demeuraient plus élevés. Le diamant se rencontre dans les provinces de Bahia, Goyaz, Matto, Grono, Parana, et surtout de Minas-Geraës. Le district de Diamantina (Minas-Geraës) est la partie la plus fertile : les autres districts exploités (Bagagem, Abaété, Grao-Mogol, Cocoès) présentent au point de vue minéralogique et géologique de grandes ressemblances avec les terrains diamantifères de Diamantina.

C'est principalement dans les graviers des ruisseaux, au milieu de sortes de conglomérats nommés « cascalhos », que le diamant se rencontre en abondance. Ces conglomérats occupent le lit même des cours d'eau, où on les a déjà exploités en grande partie, et se trouvent aussi disposés en couches élevées sur les plateaux ou le long des parois des gorges que le niveau des eaux n'atteint plus actuellement. Ce sont des cailloux roulés, généralement sphériques, dans lesquels le diamant est accompagné de divers minéraux, quartz, oxyde de titane, fer titané, tourmaline, fer oligiste, magnétite. Les gisements les plus fructueux sont des cavités creusées dans le lit des rivières, où s'est produite une accumulation des minéraux les plus lourds et les moins fragiles; on désigne ces cavités sous le nom de « caldeiroès ».

Le diamant n'existe donc pas au Brésil dans les roches au sein desquelles il a pris naissance. Toutefois, M. Gorceix a réussi à observer le diamant en place dans des grès à mica vert, situés à 300 kilomètres de Diamantina : les échantillons y sont très rares et fort petits, mais cependant non douteux. (Gorceix, *Revue Scientifique*, t. XXIX, p. 558.)

L'extraction des diamants au Brésil est longue, et très simple. Le travail se fait entièrement à la main : Le gravier (80 ou 100 kilog.) est placé dans des auges rectangulaires dont un côté n'est pas muni de rebord. On jette de l'eau sur ce gravier, de manière à entraîner l'argile et le sable fin : on enlève les gros fragments, puis la partie intermédiaire contenant le diamant est lavée dans des sébiles coniques, que l'on secoue au-dessus d'un réservoir d'eau, en leur donnant en même temps un mouvement de rotation. Les divers minéraux se classent ainsi par ordre de densités dans le fond de la sébile ; en haut, les oxydes de fer et de titane; au milieu, le diamant; au-dessous, le quartz et la tourmaline.

Les diamants du Brésil sont en général de petites dimensions, et atteignent rarement 20 carats : on cite comme une exception la célèbre « Étoile du Sud », trouvée dans les gisements de Bagagem, et dont le poids brut atteignait 254,5 carats, que la taille a réduits à 125. Le poids total extrait chaque année est bien inférieur à celui des diamants provenant du Cap : mais l'éclat des diamants du Brésil est en général supérieur à celui des diamants africains.

C'est en 1867 qu'on a constaté d'une manière authentique l'existence du diamant au Cap, entre le Vaal et l'Orange; dès 1870, une exploitation considérable s'organisa sur les bords du Vaal d'abord, dans les alluvions anciennes ou récentes (*river diggings*), puis dans les mines à ciel ouvert de Kimberley, Bultfontein, du Toit's Pan et Old de Beer's (*dry diggings)*. La mine de Kimberley est aujourd'hui la plus importante : les déblais, en 1879, formaient un volume de 5 millions de mètres cubes sur un espace très restreint, et morcelé entre une multitude de propriétaires, dont quelques-uns exploitent des parcelles ou *claims* n'atteignant pas 100 pieds carrés : les puits creusés ont par suite une grande profondeur, et l'on a dû prendre des mesures sérieuses pour prévenir les éboulements qui entravaient l'exploitation. La matière diamantifère est une roche serpentineuse, se délitant facilement à l'air, souvent recouverte d'un enduit bleuâtre ou violacé, quelquefois rose. Le traitement du minerai consiste en des lavages méthodiques, effectués par des machines. Les diamants du Cap sont fréquemment des octaèdres incolores, ou plus souvent d'un jaune pâle, et enveloppés d'une couche de matière carbonatée. Leur volume est quelquefois considérable : on a signalé, par exemple, un octaèdre de 35 millimètres de haut, pesant 289 carats. De 1870 à 1879, la valeur des diamants récoltés au Cap s'est élevée à plus de 350 millions de francs. (M. Chaper, *Note sur la région diamantifère de l'Afrique australe*, chez Masson, 1880.)

Outre ces gîtes de diamants proprement dits, qui fournissent les pierres destinées à la joaillerie, on rencontre au Brésil, dans la province de Bahia, une variété noire, moins précieuse, que sa couleur a fait nommer *carbonado*. Ce minéral consiste d'habitude en morceaux roulés d'assez grandes dimensions, ayant quelquefois une structure cristalline, avec des faces octaédriques, mais le plus souvent amorphes, tantôt compacts, tantôt légèrement poreux ou remplis d'espaces vides qu'on distingue à l'œil nu. Dans certaines variétés, on a discerné de petits grains d'or. En raison de leur prix moins élevé, les diamants noirs ont pu recevoir certaines applications spéciales.

Taille et usages du diamant. — Quoique les anciens diamants aient été certainement taillés, les procédés réguliers semblent ne dater que de 1456, époque à laquelle Louis de Berquem fit connaître le mode opératoire actuellement en

usage, à quelques modifications près. Louis de Berquem aurait imaginé de polir les diamants en frottant deux cristaux l'un contre l'autre et aurait ainsi découvert l'*égrisée*[1]. D'après certains auteurs, les progrès de l'art de la taille auraient été successifs et ne doivent pas être attribués à un seul homme. (Voyez *Diamants et Pierres précieuses*, par MM. Jannettaz, Fontenay, Vanderheym, Coutance, p. 226.)

On tailla d'abord de simples tables, puis on adopta la forme de *rose* (1520), dans laquelle le diamant ne porte des facettes que d'un seul côté, l'autre étant constitué par une face qui est une base de clivage. Les premiers *brillants* furent exécutés sur les ordres de Mazarin (1650). Pendant longtemps la taille se pratiqua surtout en Hollande : cette industrie existe aujourd'hui à Paris.

Sans entrer dans des détails techniques qui ne sauraient trouver ici leur place, rappelons brièvement en quoi consiste cette industrie :

Le *clivage* est la première opération que subit le diamant brut : elle consiste à ramener le diamant à sa forme régulière et à faire disparaître les impuretés, taches ou grains qui le souillent ordinairement : on profite, pour exécuter cette opération, de ce que le diamant peut être fendu assez facilement dans les directions de l'octaèdre : le cliveur enchâsse la pierre à l'extrémité d'un manche de bois terminé par une virole de cuivre dans laquelle on a coulé un mélange de mastic, de colophane et de sable fin ; ce mastic étant ramolli par la chaleur, on y introduit le cristal qui, par refroidissement, se trouve solidement maintenu. La pierre qui doit produire l'entaille est fixée de la même manière dans un autre manche : l'opérateur prend alors le diamant à cliver dans sa main gauche, l'autre dans sa main droite, et détermine en frottant une entaille assez profonde, dans une

1. Voici le passage relatif à la taille du diamant, dans l'ouvrage de Robert de Berquem, intitulé : *les Merveilles des Indes*. Paris, in-4°, 1669 :

Louis de Berquem, l'un de mes ayeuls... le premier a trouvé l'invention, en mil quatre cens soixante et seize, de les tailler avec la poudre de diamant mesme... Auparavant on fut contraint de les mettre en œuvre (*les diamants*) *tels qu'on les rencontrait aux Indes, c'est à savoir des pointes naïves..., tout à fait bruts, sans ordre et sans grâce, sinon quelques faces au hazard, irrégulières et mal polies, tels enfin que la nature les produit, et tels qu'ils se voient encores aujourd'huy sur les vieilles châsses et reliquaires de nos églises. Le ciel doua ce Louis de Berquem, qui était natif de Bruges, comme un autre Bezellée, de cet esprit singulier ou génie... Charles, dernier duc de Bourgogne, luy mit trois grands diamants entre les mains pour les tailler advantageusement selon son adresse. Il les tailla dès aussitôt, l'un espais, l'autre faible, et le troisième en triangle, et il y réussit si bien que le duc, ravy d'une invention si surprenante, lui donna 3000 ducats de récompense.*

M. de Laborde (*Notice des émaux, bijoux, etc., exposés dans les galeries du Musée du Louvre, IIe partie, p. 249. Paris*, 1853) pense que la taille du diamant n'a pas été imaginée en une fois, mais qu'elle a subi des progrès successifs. D'après lui, il fut d'abord débité en tables, avec tranches taillées en biseau, ou à faces et à facettes. Puis, pour les pierres d'une certaine épaisseur, on tailla la partie la plus large en table, et la partie opposée en prisme régulier : on trouve des diamants de cette forme sur quelques anciens bijoux d'église. Ajoutons que la profession de tailleurs de diamants paraît avoir été connue en France dès le quatorzième siècle : la *Description de Paris*, en 1407, de Guillebert de Metz, parle de *plusieurs artificieux ouvriers, comme Herman, qui polissaient dyamans de diverses formes*. M. de Laborde, à l'appui de son opinion, cite plusieurs diamants taillés du quatorzième siècle et de la première partie du quinzième. Si l'on remonte plus haut, on trouve dans Pline que les Romains savaient déjà que les diamants peuvent être percés à l'aide d'un autre diamant, qu'on peut les réduire en éclats : les Hindous savaient aussi, très-sûrement, que le diamant est divisible. Au seizième siècle, Garcias ab Horto, médecin du vice-roi des Indes, dit qu'on peut aisément réduire le diamant en poudre, et le broyer dans des mortiers de fer : il cite le fait, sans donner le nom de l'inventeur, comme un procédé connu depuis les temps les plus reculés. Il est donc assez vraisemblable que Louis de Berquem n'a découvert ni l'égrisée, ni l'art de la taille, mais qu'il a simplement fait faire de notables progrès aux procédés alors en usage.

direction convenable ; puis, fixant le manche qui porte la pierre entaillée, il place dans l'entaille l'arête tranchante d'un couteau d'acier, et frappe sur le dos de ce couteau un coup sec ; une partie du diamant se détache. Les parcelles détachées ou la poussière sont recueillies dans une boîte placée sous la main de l'ouvrier et dans un tablier de cuir qui se rattache à la table. Le clivage est la partie la plus délicate de la taille : de l'habileté du cliveur dépend le parti plus ou moins heureux que l'on tirera d'une pierre donnée : on cherche généralement à obtenir par clivages la forme de l'octaèdre parfait (*kap brillant*), ou la forme plate et triangulaire (*enden*), produite en fendant un des côtés de l'octaèdre. Les parties détachées, impures, ou non susceptibles d'être ramenées à l'une de ces formes, constituent le *rebut*.

L'*ébrutage* consiste à préparer les facettes, avant de leur donner le poli définitif, en frottant deux pierres l'une contre l'autre : l'attirail de l'ébruteur est à peu près le même que celui du cliveur ; les diamants à frotter sont enchâssés dans des manches analogues à ceux que nous avons décrits. Cette partie du travail est assez pénible, et nécessite de la force.

Les diamants sans défauts et de forme octaédrique sont directement soumis au brutage, sans passer par le clivage. Les *bouts*, produits par le clivage, subissent également le brutage : avec ces bouts, on fait des *rosettes*.

Pour l'opération définitive du *polissage*, le diamant est enchâssé à l'extrémité d'un manche portant une sorte de coquille de cuivre, dans laquelle on introduit de la soudure à l'étain, que l'on chauffe assez pour la ramollir. Le *sertisseur* place la pierre de manière que la partie à polir émerge un peu de la soudure : puis la tige est solidement fixée, au moyen de tenailles et de chevilles, de telle sorte que la portion à polir frotte contre la meule. Cette meule est en acier, et doit être d'une dureté suffisante, mais pas trop grande, pour que la poudre de diamant s'y incruste assez et pas trop. Elle tourne autour d'un axe vertical, avec une vitesse de plus de 2000 tours par minute. On recouvre la surface. contre laquelle appuie le diamant, de poudre de diamant, ou égrisée, délayée dans de l'huile d'olive. L'égrisée comme nous l'avons dit, provient des débris de l'opération précédente du clivage ; on l'obtient encore en pilant dans un mortier de fer le boort ou diamant concrétionné, irrégulièrement mâclé, qui ne peut subir la taille. Le diamant noir pulvérisé peut également servir au même usage : on a fait aussi quelques essais de polissage du diamant avec le bore cristallisé.

Voici comment on procède pour obtenir un *brillant*, forme réservée surtout aux diamants volumineux et d'une grande valeur. La pierre étant amenée par le clivage à la forme d'une octaèdre régulier ABCDEF (fig. 1) dont la base constituera la *ceinture*, on enlève à la partie supérieure une pyramide AGHIK : la pyramide tronquée GHIKBCDE porte le nom de *couronne* ou *dessus*, sa face GHIK est la *table*. La hauteur de la pyramide enlevée est généralement les 4/9 de la hauteur de la pyramide ABCDE. A la partie inférieure, on détache une autre pyramide FMNOP, dont la hauteur est seulement 1/9 de celle de la pyramide FBCDE : la face MNPQ constitue la *culasse*, la pyramide tronquée BCDEMNOP est le *dessous*. Les faces de l'octaèdre représentées en B, dans la fig. 1[bis], qui montre le dessus du brillant vu de face, forment les grands *biseaux ;* puis on taille d'autres facettes sur les angles, telles que *b*, inclinées aussi à 45° sur la base ; autrefois, on formait avec chacune des faces de l'octaèdre des losanges B, au moyen des facettes *t* et *e*. A présent on

reproduit de préférence la forme de la fig. 1[ter], dans laquelle les grands biseaux et les coins ont même forme et même étendue, de sorte que la table vue de face, pré-

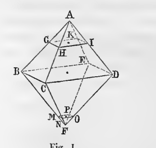


Fig. I.

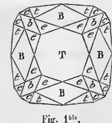
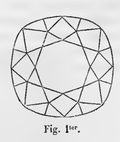


Fig. 1[bis].


Fig. 1[ter].

sente l'aspect d'une sorte de polygone étoilé. Le *dessous* porte sur les arêtes des facettes partant des coins de la culasse et allant aux coins de la ceinture. Ces faces sont appelées *coins*, tandis que les quatre faces primitives sont nommées *pavillons*. Les quatre coins sont réunis à la ceinture par seize demi-facettes. La forme que nous venons de décrire constitue le *brillant recoupé* à ceinture carrée. La ceinture est souvent rectangulaire.

Le brillant dit *simple taille*, porte un nombre moindre de facettes; huit en dessus, huit ou quatre en dessous, plus la table et la culasse. Le *demi-brillant* est une pierre plate en dessous, ou, si l'on veut, un *brillant recoupé* scié en deux parties égales. Les *pierres à portrait* sont des brillants plats, formés de deux faces parallèles que réunit une mince couronne à facettes. Les *pendeloques* sont des pierres taillées en forme de poire; les *briolettes* sont des diamants en poire, généralement percés d'un petit trou : l'usage de percer des trous dans le diamant était répandu dans l'Inde; peu de lapidaires savent exécuter cette opération.

La *rose* a le dessous plat et le dessus forme un dôme taillé à facettes; la pointe du dôme est le lieu de réunion de six faces triangulaires égales; six autres triangles appliqués base à base contre les précédents rejoignent la ceinture par leurs sommets, et les intervalles laissés par ces six triangles sont taillés chacun en deux facettes; c'est ainsi qu'est faite la *rose de Hollande;* la *rose demi-Hollande* n'a que dix-huit facettes, la *rose de Brabant* douze seulement; on en fait même qui n'ont que six faces.

Le poids total des diamants qui parviennent annuellement en Europe n'excède guère 5 à 7 kilogrammes, dont la taille n'utilise qu'une faible partie. L'unité de poids adoptée pour la vente du diamant brut ou taillé est le carat, soit $0^{gr},205$[1]. La valeur du carat augmente très rapidement avec le poids de la pierre: on n'applique guère d'ailleurs, pour déterminer le prix d'un diamant, l'ancienne règle, consistant à multiplier par le prix du premier carat le carré du nombre de carats que pèse le diamant : l'évaluation de ce prix résulte en réalité d'une foule de conditions

1. Cette valeur exacte a été définitivement adoptée comme étalon en 1871. Jusque-là, le carat n'ayant pas été déterminé d'après une base précise, représentait des poids plus ou moins variables selon les pays : c'est ainsi que dans l'Inde il équivaut à $207^{m},5$, en Hollande à $205^{m},1$, en Portugal à $205^{m},8$, en Angleterre à $205^{m},1$. Le mot carat vient, comme on sait, du nom d'une graine qui servait dans l'Inde à peser l'or et les pierres précieuses.

diverses, dépendant à la fois de la beauté et de la valeur intrinsèque de la substance et des frais et pertes de matière qu'entraîne le travail de la taille[1].

Outre son emploi dans la joaillerie, le diamant a encore quelques autres usages, pour lesquels on réserve les pierres impropres à la taille : sa grande dureté permet de l'employer à la fabrication d'instruments servant à couper le verre ; les arêtes courbes de certains cristaux se prêtent très bien à cet objet. On a remarqué, en effet, qu'à la réunion des arêtes courbes, le diamant présente une dureté exceptionnelle. Ces diamants à arêtes courbes, selon une remarque de Wollaston,

1. Reproduisons ici, bien que le sujet sorte un peu du cadre de cet article, quelques renseignements sur les diamants les plus connus.

Le *Régent* ou le *Pitt* est peut-être le plus parfait des diamants célèbres ; il fait partie des diamants de la couronne de France. Trouvé dans les mines de Purteal, entre Hyderabad et Mazulipatam, pesait à l'état brut 410 carats ; il a perdu par la taille plus de la moitié de son poids, et pèse aujourd'hui 136 carats 1/4 : la taille a coûté 600 000 francs et a duré plus de deux ans. C'est une pierre d'une très belle eau, sans aucune tache ni défaut, d'une teinte légèrement jaunâtre, de forme carrée, les coins arrondis (fig. 2 et 3). Dans l'estimation des diamants de la couronne

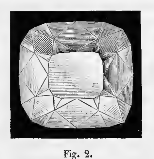




Fig. 2.

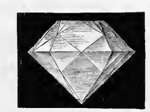


Fig. 3.

faite en 1791, par Bion, Christin et Delattre, députés à l'Assemblée nationale, le *Régent* fut estimé 12 000 000 francs. Il a été acheté à un marchand de Golconde, par Pitt, qui le revendit au Régent, sous Louis XV, en 1702, pour la somme de 3 125 000 francs. Pendant la Terreur, le *Régent* fut volé avec d'autres pierreries de la couronne, et retrouvé, grâce à la dénonciation d'un complice dans un fossé de l'allée des Veuves aux Champs-Elysées.

Parmi les autres pierres ayant fait partie des diamants de la couronne de France, citons encore le *Sancy*, diamant de 33 carats 1/2, taillé à facettes, en forme de pendeloque, qui passe pour avoir été

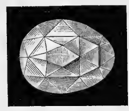


Fig. 4.



Fig. 5.

taillé par Louis de Berquem, et avoir appartenu à Charles le Téméraire ; ce prince le perdit à la bataille de Granson (1476) ; suivant d'autres auteurs, il le portait au siège de Nancy, lors de sa mort ; vendu à Lucerne, au prix de 5000 ducats, ce diamant passa en Portugal, puis fut acheté par Nicolas de Harlay, seigneur de Sancy, dont il a gardé le nom : il appartint ensuite au roi d'Angleterre Jacques II, qui le vendit 625 000 francs à Louis XIV ; en 1838, il fut acheté par la princesse Demidoff et revendu 500 000 fr., en 1865, à sir Jahsetjee Jeejeebhoy, de Bombay. Le Sancy était le moins beau des trois diamants célèbres ayant appartenu à Charles le Téméraire ; l'un des deux autres est le

fendent le verre à la manière d'un coin, tandis que les arêtes rectilignes ne font que rayer le verre. On fait aussi avec le diamant des pivots pour l'horlogerie, des

Florentin, appartenant à la couronne d'Autriche ; il pèse 133 carats, a la forme d'une double rose (fig. 6 et 7), et possède une légère teinte jaunâtre.

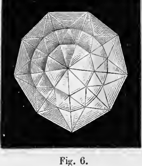




Fig. 6.

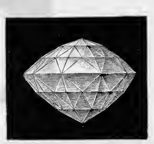


Fig. 7.

Le *Koh-i-noor* (étoile de lumière) provient des mines de Purteal : il est connu dans l'Inde depuis la plus haute antiquité. Au seizième siècle, il faisait partie du trésor de Delhi. Au commencement du siècle actuel, il appartint au roi de Kaboul, puis au roi de Lahore, fut pris en 1850 par les troupes anglaises et offert à la reine Victoria. Le Koh-i-noor, pesait primitivement 186 carats 1/16, était d'une forme ovale irrégulière, et d'une taille assez imparfaite. Brewster l'a examiné et a vu que suivant certaines lignes il se colorait dans la lumière polarisée, a reconnu la présence de nombreuses cavités, qu'il croit provenir de la force expansive d'un liquide ou d'un gaz emprisonné pendant que le cristal était encore mou. Le Koh-i-noor a été de nouveau soumis à la taille, à Londres, et réduit au poids de 103 carats 3/4 ; c'est maintenant un fort beau brillant, qui présente la forme indiquée par les figures 8 et 9.

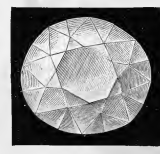


Fig. 8.



Fig. 9.

L'histoire du *Mogol* est assez obscure ; on dit qu'il pesait brut 787 carats, et que la taille le réduisit à 280. Tavernier raconte avoir vu cette pierre dans le trésor d'Aureng-Zeyb, à Golconde ; il le décrit comme ayant la forme d'un œuf coupé par le milieu, c'est-à-dire d'une rose ronde et très haute ; c'est une forme à peu près pareille à celle de l'*Orlow*. D'après certains auteurs, le Mogol serait identique avec le Koh-i-noor. Cependant les descriptions des deux formes sont bien différentes.

L'*Orlow*, ou *diamant d'Amsterdam*, était jadis un des yeux d'une idole à Sheringam ; il aurait été volé par un Français devenu prêtre de l'idole susdite ; suivant d'autres, il aurait appartenu à Nadir-Chah, qui l'avait emporté de Delhi ; puis aurait été volé, après le meurtre de ce prince, par un grenadier français ; vendu d'abord 30 000 francs, il passa successivement dans diverses mains, et finalement dans celles d'un marchand arménien nommé Safras, qui le vendit au prince Orlow pour le compte de Catherine II, moyennant une somme de 2 250 000 francs, et une rente annuelle de 100 000 francs. L'Orlow rappelle aussi la forme d'un œuf coupé en deux ; il pèse 194 carats, sa hauteur est de 10 lignes, et sa largeur de base 13 lignes 1/3 ; il est d'une très belle eau et porte dans le haut deux séries de facettes (fig. 10).

Une autre pierre appartenant aussi à la couronne de Russie est le *Schah*, pesant 95 carats ; le

burins pour tailler ou graver les pierres dures, pour tracer des divisions sur le

prince persan Cosrhoës en fit présent à l'empereur de Russie; ce diamant, d'une eau très pure, présente une particularité intéressante; plus de la moitié de ses faces sont naturelles; il a probablement été clivé.

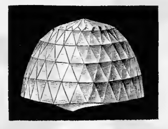


Fig. 10.

L'*Étoile du Sud*, le plus volumineux des diamants trouvés au Brésil, a été recueilli, en 1853, dans les mines de Bagagem, province de Minas-Geraës. Il pesait à l'origine 254 carats 1/2. Son propriétaire, M. Halphen, avant de le livrer à la taille, le confia à Dufrénoy, qui en étudia la forme. C'était un dodécaèdre portant un biseau obtus sur chaque face (fig. 11, 12), il était aplati sur un côté;

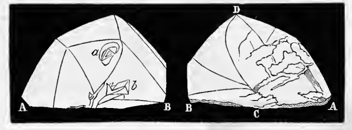


Fig. 11. Fig. 12.

ses faces présentaient des stries, tantôt disposées régulièrement, tantôt formant une surface rugueuse d'aspect chagriné, ce qui lui ôtait sa transparence. Sa densité était 3,529 (Fremy). La longueur AB était de 42 millimètres, et CD, 27 millimètres. Une des faces présentait une cavité octaédrique (fig. 11) assez profonde, en *a*, représentant l'empreinte laissée par un cristal de diamant qui s'y trouvait jadis implanté; l'intérieur de cette cavité montrait des stries octaédriques très nettes. En *b* se trouvaient également des traces d'autres diamants; la face postérieure (fig. 13) portait, outre

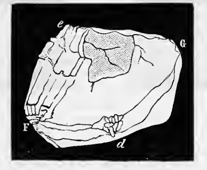


Fig. 13.

des traces pareilles aux précédentes, une partie plate, en F, où le clivage apparaissait; Dufrénoy

verre. Le diamant noir du Brésil, encastré à l'extrémité d'outils divers, peut servir à travailler au tour certaines roches très dures : il a été utilisé avec succès pour la perforation des trous de mine dans le percement des tunnels.

3. *Propriétés physiques. Forme cristalline.* — Le diamant appartient au système cubique. Sa forme prédominante est l'octaèdre, le plus souvent modifié (solides à 24 et 48 faces, trioctaèdre et hexoctaèdre) (fig. 16, 17, 18 et 19).

Le dodécaèdre rhomboïdal est aussi fréquent. On rencontre quelquefois des formes intermédiaires présentant des faces secondaires assez nombreuses pour donner au cristal une apparence convexe. Souvent aussi les faces sont réellement courbes, phénomène qui n'a pas encore reçu d'explication satisfaisante.

Le clivage est facile parallèlement aux faces de l'octaèdre régulier; malgré sa dureté, le diamant est cependant fragile. La cassure est conchoïdale.

Les mâcles et hémitropies sont assez communes : le plan d'assemblage est parallèle à une face de l'octaèdre A^1.

Les faces A, généralement unies et miroitantes, présentent parfois des saillies ou des creux ayant la forme triangulaire équilatérale.

Le diamant n'a pas d'action sur la lumière polarisée quand le cristal est bien homogène ; mais d'habitude on observe la formation de couleurs irrégulières et une extinction plus ou moins complète selon l'azimut.

Densité. — La densité est quelque peu variable. M. Dumas indique les chiffres 3,50 et 3,55; pour les diamants du Brésil, 3,524 (Damour); diamants du Cap, 3,520,

considérait cette partie comme la cassure du point d'attache du diamant à sa gangue : opinion confirmée par ce fait, que l'Etoile du Sud n'était pas symétrique, comme le sont en général les cristaux qui se développent en liberté. Près de ce point d'attache, on remarquait diverses lamelles noires, considérées comme du fer titané. Dufrénoy pensait que l'Etoile du Sud était un fragment d'un groupe de cristaux, pareils aux groupes que forment le quartz et une infinité d'autres minéraux.

Après la taille, l'Etoile du Sud fut réduite à 125 carats 1/2 ; c'est aujourd'hui un fort beau brillant de forme allongée, de 35 millim. de long, 29 de large et 19 d'épaisseur : il est d'une teinte légèrement verdâtre (fig. 14 et 15).

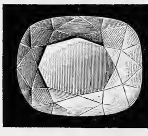



Fig. 14.

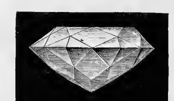


Fig. 15.

Citons encore, le diamant du roi de Portugal, pesant 205 carats (on a longtemps parlé d'un diamant de grosseur fabuleuse, pesant 1680 carats, appartenant à la couronne de Portugal, et dont l'existence paraît quelque peu légendaire) ; les deux diamants du Sultan, de 147 et de 84 carats; le *Pacha d'Égypte*, diamant octogonal de 49 carats ; le *Piggot*, de 82 carats ; le *Nassak*, de 82 carats. M. Hope, membre du Parlement anglais, possède une pierre célèbre par sa couleur d'un bleu de saphir magnifique, et du poids de 44 carats 1/4. Il existe au musée de Dresde un beau diamant vert de 48 carats.

3,524 (Baumhauer); diamants de Bornéo, 3,492. Von Schrötter (*Jahresb.*, 1871, p. 257) représente par la formule suivante, déduite d'un grand nombre d'expériences, la densité moyenne du diamant à T°:

$$D = 3{,}51432 + 0{,}00065\,T.$$

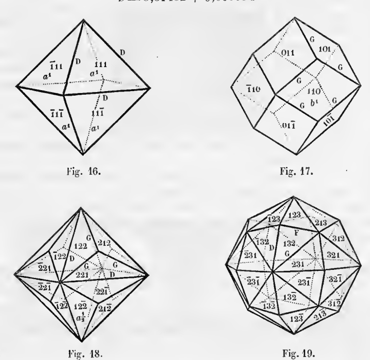


Fig. 16. Fig. 17.

Fig. 18. Fig. 19.

La densité du diamant noir est notablement plus faible : 3,012; 3,14; 3,41; 3,25 (Rivot, *Comptes rendus*, t. XXVIII, p. 317).

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique du diamant est environ 0,115 à la température ordinaire : elle s'élève à 0,46 vers 1000°. Nous reviendrons sur ce point avec plus de détails.

Le *coefficient de dilatation cubique* est très faible, 0,00000354. D'après M. Fizeau (*Comptes rendus*, LXII, p. 1143), le diamant présente un maximum de densité à 42°,3.

Indice de réfraction. — M. Descloizeaux (*Manuel de minéralogie*, t. II, 1er fascicule, p. 19) a trouvé pour les rayons rouges $n = 2{,}4135$, pour les rayons jaunes, $n = 2.4278$. C'est en raison de son grand pouvoir dispersif que le diamant présente les jeux de lumière particuliers qui constituent sa grande valeur. La petitesse de l'angle limite (24°,24′) explique l'éclat remarquable que prend le diamant quand on le regarde sous une incidence oblique.

conduit mal la chaleur et l'électricité. Par le frottement il acquiert l'électricité positive.

La dureté du diamant est supérieure à celle de tous les corps connus : le bore dit adamantin peut seul lui être comparé sous ce rapport.

Généralement incolore, il peut cependant présenter des teintes variées, vert, bleu, jaune, rose, gris et noir. Ces colorations dépendent d'impuretés diverses.

La poussière est d'un gris cendré.

Il devient phosphorescent par insolation, et, pour certains échantillons, l'émission de lumière, jaune ou verdâtre, dure un temps assez long. Dans les tubes à gaz très raréfiés de M. Crookes, le diamant, sous l'influence de l'illumination électrique, présente une phosphorescence d'un éclat incomparable : de toutes les substances ainsi étudiées, c'est celle qui a présenté les effets les plus brillants.

Il devient fluorescent dans les rayons ultra-violets.

4. *Action de la chaleur et de l'électricité.* — Les expériences dans lesquelles Lavoisier et ses prédécesseurs ont étudié l'influence des hautes températures sur le diamant, ont montré que, chauffé brusquement, par exemple au foyer d'une lentille ou d'un miroir ardent, ce corps décrépite et se brise en fragments : chauffé graduellement, il résiste à une température extrêmement élevée s'il est à l'abri de l'oxygène, tandis qu'au contact de l'air, il se transforme en acide carbonique et laisse un résidu peu volumineux.

En général un diamant incomplètement soumis à l'action oxydante de l'air à haute température, s'émousse, se dépolit et se creuse de cavités qui montrent son défaut d'homogénéité.

Ces résultats ont été confirmés depuis par bien des observateurs. Rappelons seulement que MM. Dumas et Stas (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. I, p. 5), dans leur importante étude sur le poids atomique du carbone, ont brûlé le diamant dans des tubes de porcelaine chauffés au rouge, et traversés par un courant d'oxygène : ils ont constaté qu'il brûle ainsi plus facilement même que le graphite artificiel. Le résidu de ces combustions consistait en une matière spongieuse jaune rougeâtre, renfermant des fragments incolores ou des parcelles cristallines jaunes. Ces savants ont d'ailleurs vérifié, en faisant bouillir longtemps les échantillons dans l'eau régale, que les impuretés n'étaient point accidentelles ou adhérentes au cristal, mais qu'elles faisaient partie intégrante de la matière même. Défalcation faite de ces impuretés, le diamant a fourni le poids d'acide carbonique exactement indiqué par l'équivalent 6 du carbone. Par exemple, $0^{gr},717$ de matière ont produit $2^{gr},598$ d'acide carbonique, quantité correspondant à $0^{gr},708$ de carbone : il restait en réalité dans l'expérience citée un résidu accidentel de 9 milligrammes.

Il est donc démontré que le diamant constitue du carbone presque pur. Les impuretés, dont le poids varie de 1/500 à 1/2000 (Dumas et Stas), sont de genres divers : on y a signalé de petites aiguilles de pyrite (*Jahresb. Min.*, 1859, p. 192), des lamelles d'or, du fer oligiste, du cristal de roche, une matière verte qui paraît être la ripidolite, et qui se trouve dans quelques diamants du Brésil, enfin des bulles d'air emprisonnées dans la masse ; les cavités existant à l'intérieur de certains échantillons paraissent être remplies par des liquides ou des gaz très comprimés (Sorby et Baker) : on pourrait peut-être attribuer à cette cause la rupture spontanée qu'on a quelquefois observée sur des diamants du Cap (des Demaines Hugon). Suivant quelques auteurs, ce liquide pourrait être de l'acide carbonique liquéfié : on a

même pensé que l'acide carbonique liquide serait un dissolvant du carbone; mais le fait n'a pas été démontré.

M. Descloizeaux (*Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XIV) a décrit deux lames de diamant, clivées parallèlement aux faces de l'octaèdre, présentant dans l'intérieur une substance grise disposée en étoile régulière à six rayons dans l'une des lames, et en trois secteurs demi-elliptiques dans l'autre. Divers observateurs ont cru distinguer dans les cendres de diamant une forme rappelant celle des cellules végétales.

5. Jacquelain (*Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XX, p. 459) a étudié avec détail l'action des hautes températures sur le diamant. Une première série d'essais a été faite à l'aide d'une pile de Bunsen de 100 éléments : le corps était soumis à l'arc électrique entre deux électrodes de charbon, l'une taillée en pointe, l'autre creuse à son extrémité et portant le cristal. Il est difficile d'envelopper exactement le diamant dans l'arc électrique : une pierre même de faibles dimensions suffit pour empêcher le passage du courant. Dans ces conditions, le diamant se fragmente, sans que les morceaux se séparent complètement ; puis il se ramollit et se change en une matière analogue au coke, dépourvue de cohésion, conductrice de l'électricité, rappelant encore le diamant par sa dureté. La densité subit en même temps une variation considérable (de 3,556 à 2,678). Jacquelain n'a pas réussi à ramollir le diamant à la flamme du chalumeau oxyhydrique, non plus qu'à celle de l'oxyde de carbone brûlant dans l'oxygène.

Despretz (*Comptes rendus*, t. XXIX, p. 709) s'est également occupé des modifications que subit le diamant, et le carbone en général, sous l'action des hautes températures développées dans l'arc électrique : l'appareil dont il s'est servi pouvait être rempli d'azote, à des pressions supérieures à celles de l'atmosphère : Un diamant de 3 millimètres de diamètre, contenu dans un tube de charbon, a été soumis à l'arc voltaïque produit par une pile de 600 éléments Bunsen disposée en 6 séries de 100 éléments. Après 20 minutes il est devenu d'un noir gris, conducteur de l'électricité, capable de tacher le papier. En un mot, il s'est changé en *graphite*. Les autres espèces de carbone subissent la même transformation : cette transformation n'est pas immédiate : chauffé dix minutes seulement, le diamant n'était pas encore devenu conducteur.

Un mélange de parcelles de diamant et de charbon de sucre, placé dans les mêmes conditions, fond en totalité : Si la chaleur est longtemps soutenue, on obtient des globules, qui ont manifestement passé par l'état liquide, et qui ne proviennent pas, comme dans les expériences de Silliman, des impuretés du charbon (silicates de fer).

Des baguettes de charbon de 4 millimètres, traversées par un courant de 100 éléments Bunsen, puis de 200, de 600 éléments disposés en séries de 100, ont donné une vapeur noire de charbon volatilisé.

Des fragments de charbon de sucre placés dans un creuset de charbon, et soumis à l'action de l'arc électrique de 600 éléments, se sont ramollis et soudés; dans une autre expérience, on a même cru voir deux fragments se rapprocher et se réunir, comme le feraient deux gouttes liquides. Du charbon d'essence de térébenthine, grossièrement pulvérisé, s'est réuni sous forme d'une masse noirâtre. Des baguettes

d'anthracite, de 1 millimètre de diamètre sur 5 centimètres de longueur, se sont courbées sous l'influence d'un courant de 200 éléments. Dans tous ces cas, il s'est produit du graphite.

En résumé, ces essais démontrent d'une manière indubitable qu'à ces très hautes températures, le diamant, comme les autres espèces de charbon, est réellement fusible.

G. Rose a également soumis le diamant à l'action de l'arc électrique produit par une puissante machine électro-dynamique. (*Pogg. Ann.*, CXLVIII, 497.) Il constate la rupture du cristal par un échauffement brusque, et vérifie la production du graphite à la surface. En chauffant à la température de la fusion du fer un diamant enveloppé dans un cube de charbon plongé lui-même dans un creuset de même substance, il n'a point observé d'altération. Dans un autre essai, il s'était formé un dépôt superficiel d'un noir brillant.

Ce qui semble résulter de ces diverses recherches, c'est que le diamant n'est point une roche d'origine ignée, mais qu'il a été formé par des actions lentes, par la décomposition de quelque matière carbonée. Telle était déjà l'opinion de Brewster, qui, ayant observé dans un diamant une bulle d'air autour de laquelle la matière solide agissait sur la lumière polarisée, en concluait que le cristal avait dû être formé, comme le succin et d'autres minéraux, par la solidification lente d'une substance organique. La meilleure raison qu'on puisse fournir pour démontrer que le diamant n'est pas d'origine ignée est précisément sa transformation en graphite à haute température.

6. Sous l'influence de températures plus modérées, les diamants subissent quelquefois des modifications moins profondes. Ainsi, d'après E. H. von Baumhauër (*Arch néerland.*, t. VIII), ceux qui sont colorés prennent, quand on les chauffe, des teintes diverses : un diamant vert clair est devenu jaunâtre, un autre, du vert foncé est passé au violet ; des diamants bruns ont pris un ton gris et une transparence plus grande ; on apercevait dans l'intérieur de petites taches noires. Les diamants jaunes du Cap n'ont pas subi d'altération.

M. Halphen (*Comptes rendus*, LXII, p. 1036) cite un exemple très curieux de coloration passagère par la chaleur : Un diamant très pur, du poids de 4 grammes, qui, à la température ordinaire, était blanc légèrement teinté de brun, devenait, quand on le chauffait, d'une belle couleur rose qui persistait dix jours environ. La teinte redevenait peu à peu normale, et la modification a pu être reproduite à diverses reprises. Ce phénomène paraît d'ailleurs très rare. Une autre pierre citée par M. Halphen avait la propriété de devenir rose par le frottement, mais seulement pour un temps très court.

7. *Reproduction du diamant.* — Beaucoup d'essais ont été tentés dans le but de reproduire artificiellement le carbone cristallisé ou diamant. Signalons d'abord les recherches de Cagniard-Latour, et celles de Gannal (1828, Action du phosphore sur le sulfure du carbone; voir *Moniteur Quesneville*, 1878, p. 1137).

Despretz (*Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 369) a soumis un cylindre de charbon pur à l'action de l'étincelle d'induction. L'appareil était vide d'air. L'un des rhéophores était constitué par une série de fils de platine enveloppant l'extrémité du

cylindre. L'étincelle ayant jailli pendant un mois, on a trouvé sur les fils de platine un dépôt qui, examiné au microscope, a présenté, outre une partie noire, de petits octaèdres brillants. Délayé dans un peu d'huile, ce dépôt polissait le rubis. Despretz pense avoir ainsi réalisé la transformation du carbone amorphe en diamant.

Enfin, ayant fait passer dans de l'eau acidulée le courant d'une pile de Daniell faible portant comme électrodes des cylindres de charbon purifié, Despretz a vu se déposer lentement, au pôle négatif, une couche noire à l'aide de laquelle on a réussi à polir des rubis, mais bien plus difficilement qu'avec les fragments octaédriques obtenus par l'étincelle. L'électrolyse de l'eau avec des électrodes de charbon peut d'ailleurs, dans d'autres conditions, donner des résultats bien différents (voir p. 65).

Rappelons encore à ce propos les essais de M. Lionnet (*Comptes rendus*, t. LXIII, p. 213), qui pense avoir séparé du carbone cristallin par la décomposition du sulfure de carbone au moyen d'un couple formé d'une feuille d'or ou de platine enveloppée d'une spirale d'étain. Le soufre se combine à l'étain et le carbone se précipite.

Tout récemment, M. Mactear, en Angleterre, annonçait avoir reproduit le diamant; et M. Maskelyne contredisait ce fait en affirmant que les échantillons obtenus par M. Mactear étaient incapables de polir le saphir et la topaze, assertion contre lequelle M. Mactear a d'ailleurs protesté. M. Marsden (*Chem. Society*, t. XL, p, 682; *Proc. Roy. Society*, Édimbourg, t. II, p. 20), en chauffant pendant 10 heures à haute température un mélange d'argent et de charbon de sucre, et en laissant refroidir lentement la masse fondue,. a trouvé dans le lingot, après séparation de l'argent par l'acide azotique, du carbone sous ses trois formes différentes : carbone amorphe, graphite, carbone octaédrique; le graphite est assez abondant, les cristaux sont microscopiques, les uns transparents, les autres colorés en brun, probablement par du carbone amorphe; ils rayent le verre, le quartz, le saphir, et brûlent dans l'oxygène. Parmi ces cristaux, les noirs sont octaédriques et possèdent des arêtes courbes; l'auteur les considère comme de véritables diamants; les transparents sont doués d'un vif éclat adamantin, ont un pouvoir réfringent considérable, sont octaédriques, ne présentent pas d'arêtes courbes et agissent sur la lumière polarisée. M. Marsden pense qu'en répétant cette expérience sur une large échelle, on pourrait obtenir des diamants de dimensions moins restreintes.

Nous donnerons aussi quelques détails sur les intéressantes et difficiles expériences exécutées récemment par M. Hannay; les résultats de ces essais, sans être absolument concluants, sont pourtant plus précis que la plupart de ceux qu'on a publiés jusqu'ici sur ce sujet; on en trouvera le résumé dans le *Moniteur Quesneville*, 1881, p. 222, et *Proc. Roy. Soc.*, t. XXX, p. 450. M. Hannay a essayé de décomposer par le sodium certains carbures tels que l'esprit de paraffine bouillant à 75°; à une température convenable, en tubes scellés de cristal épais, l'hydrocarbure se décompose, le métal absorbe de l'hydrogène et il se forme un dépôt de charbon, quelquefois en écailles dures; avec le potassium on obtient un charbon moins dur; au contraire, le lithium fournit de meilleurs résultats. Ces essais, plusieurs fois répétés, furent le point de départ des expériences relatives à la production du diamant; M. Hannay s'appuie sur cette idée, que si un corps a une action dissolvante sur un autre sans réagir sur lui chimiquement, cette action dissolvante peut s'accroître indéfiniment si l'on accroît indéfiniment la température et la pression. Il

utilisa donc la réaction ci-dessus indiquée, en opérant à des températures élevées, dans des tubes clos, c'est-à-dire sous des pressions énormes. Des tubes de fonte et d'acier, essayés à diverses reprises, ne purent être employés; des tubes de fer seuls résistèrent quelquefois; pour les sceller, il fallut souder le métal sur lui-même après l'introduction des mélanges : malgré l'épaisseur des parois (longueur, 50 centimètres; épaisseur, 2 centimètres et demi; diamètre intérieur, 1 centimètre), beaucoup de ces tubes éclatèrent ou laissèrent échapper les gaz.

Trois de ces appareils furent remplis, l'un aux 3/4, l'autre aux 2/3, l'autre aux 3/5, d'esprit de paraffine, et on y ajouta 3 grammes de sodium; la soudure faite, on les chauffa au rouge dans un four à réverbère : le 1er fit explosion, le 2e résista et renfermait, après refroidissement lent, un peu de charbon en écailles, le 3e ne contenait que des gaz qui s'échappèrent à l'ouverture; mais le fer s'était carburé. M. Hannay songea alors à dissoudre simplement le carbone, à haute pression, et employa comme dissolvant de l'huile de baleine, rectifiée sur du sodium, bouillant entre 115° et 150°, et renfermant des bases azotées; des tubes partiellement remplis de ce liquide et contenant un peu de charbon de bois, furent chauffés au rouge; on observa dans ces conditions une dissolution partielle, et on trouva dans les matières déposées quelques grains de charbon dur, plus ou moins brillant d'aspect. Le succès relatif de ces expériences fit penser à l'auteur que la présence de l'azote dans la matière employée était une condition favorable; on répéta donc les essais avec les mélanges alcalins et l'huile de baleine mêlée d'un peu d'esprit de paraffine. Un tube, renfermant du lithium, fournit ainsi une masse dure adhérente, dans laquelle un examen attentif permit de reconnaître la présence d'un peu de charbon cristallisé exactement semblable au diamant. Avec le sodium, les résultats furent négatifs. En somme, sur 20 expériences, 3 seulement ont à peu près réussi. Le carbone cristallisé fut recueilli (0^{gr},014) et brûlé dans l'oxygène; l'acide carbonique produit correspondait à 97,85 pour 100 de carbone; enfin, en le brûlant dans l'oxygène, de manière à ne pas perdre de gaz, on reconnut après la combustion l'existence d'un résidu gazeux non absorbable par le pyrogallate de potasse, probablement de l'azote : il se pourrait donc qu'il y eût de l'azote combiné chimiquement dans le carbone analysé.

M. Hannay dit lui-même, comme conclusion à l'un de ses mémoires : « Je ne m'attends pas le moins du monde à ce que ma découverte ait la moindre influence sur le commerce des diamants; car le procédé pour obtenir de petites quantités d'une substance égale au diamant commun appelé boort est si coûteux qu'il ne servira jamais qu'à une simple expérience de laboratoire. »

Ce problème a préoccupé bien des gens; sa solution ne paraît nullement impossible, et il n'est pas douteux que des résultats aient été déjà obtenus dans cette voie. Mais ces sortes d'expériences sont fort difficiles et le diamant artificiel n'est pas encore près de remplacer dans l'industrie le précieux minerai que nous fournit la nature.

8. *Réactions diverses.* — Morren (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 990) a chauffé des diamants dans un tube de platine traversé par des courants de divers gaz. Au rouge blanc, dans l'hydrogène, il n'y a point de modification. Dans le gaz d'éclairage, le diamant se couvre d'une couche noire adhérente, le poids augmente. En

chauffant à l'air avec précaution, on fait disparaître ce dépôt, et la pierre retrouve son poids et son éclat primitifs. Dans l'acide carbonique, on constate une altération sensible, due sans doute à un commencement de combustion, sous l'influence de l'oxygène mis en liberté par la dissociation de l'acide carbonique. D'après Morren, le diamant peut brûler à l'air si l'on maintient au rouge sombre la lame de platine qui le supporte; fortement chauffé, il continue à brûler seul dans l'oxygène, sans noircir, sans éclater et sans se boursoufler.

D'après Baumhauër (*Archiv. néerl.*, t. VIII), la vapeur d'eau est sans action à haute température.

L'azotate de potasse fondu le dissout rapidement avec formation de carbonate.

L'acide iodique anhydre, qui attaque tous les autres carbones, laisse intact le diamant, même à 260° (Ditte).

Le mélange oxydant de chlorate de potasse et d'acide azotique est également sans action (Berthelot). Ces deux derniers caractères permettent de distinguer le diamant des autres variétés de carbone.

GRAPHITE

Le graphite, variété de carbone tantôt naturelle, tantôt artificielle, diffère essentiellement du diamant et des autres carbones, par sa forme cristalline, et par la nature des dérivés qu'il fournit sous l'influence de certains agents oxydants. Nous étudierons d'abord le graphite naturel, puis le graphite de la fonte, puis les diverses substances analogues qui se produisent dans les transformations d'un certain nombre de composés carbonés.

§ I. GRAPHITE NATUREL.

1. *Origines.* — Le graphite se rencontre dans les terrains de cristallisation, disséminé dans les granits, porphyres, gneiss, etc., ou dans les dépôts de sédiments voisins. Les origines sont fort nombreuses. L'un des gisements les plus connus est celui de Borrowdale (Cumberland), aujourd'hui presque épuisé, qui fournissait un graphite très pur, homogène et compact : citons encore le graphite de Passau en Bavière, de Ticonderoga (État de New-York), et surtout celui de Sibérie à l'ouest d'Irkoutsk (graphite Alibert), d'où vient aujourd'hui la majeure partie du graphite utilisé par l'industrie : on trouve du graphite très-pur dans le Natal, au sud de Springvale; à la Nouvelle-Zélande (Pakawan).

2. *Formes cristallines.* — Le graphite naturel cristallisé est assez rare : il se présente sous la forme d'un rhomboèdre aigu de 85°29′ (Kengott. *Wien. Acad. Berich.*, 13, p. 469), ou en petites tables hexagonales très minces (à Ticonderoga,

Travancor, Ceylan). Généralement la base porte des stries normales à trois de ses

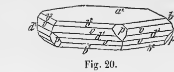


Fig. 20.

arêtes alternes. Le clivage a lieu suivant la base. D'après Nordenskiöld (*Pogg. Ann.*, 96, p. 100) le graphite d'Ersby (Finlande) est monoclinique (fig. 20).

3. *Propriétés physiques.* — Le graphite est une substance noire ou gris d'acier, douce au toucher, laissant sur le papier une trace d'un noir brillant.

La densité varie dans des limites assez étendues, de 2,09 à 2,25 (graphite cristallisé), selon les impuretés qu'il renferme. Sa dureté est comprise entre 1 et 2. Il conduit l'électricité.

La chaleur spécifique s'accroît rapidement avec la température; elle est d'abord plus grande que celle du diamant, et s'en rapproche beaucoup vers 1000°.

4. *Impuretés.* — Le graphite renferme des quantités très variables de matières étrangères. Après incinération, il laisse des cendres consistant surtout en oxyde de fer, silice, alumine, chaux : on y trouve aussi de la magnésie et de l'oxyde de titane. Voici les résidus laissés par quelques échantillons incinérés :

Graphite d'Ersby, Finlande (Nordenskiöld). . . .	1,8	pour 100.
— de Ceylan (Fritsche).	0,90	—
— de Wunsiedel (Fuchs).	0,35	—

Le graphite de Sibérie contient de 5 à 15 pour 100 d'impuretés (silice, fer, magnésie, chaux). Certains échantillons anglais renferment aussi jusqu'à 8 pour 100 de fer.

Ces diverses matières étrangères peuvent être éliminées presque complètement par la fusion du graphite avec la potasse et par des traitements réitérés à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique. (Stingl. *Deustch. Chem. Ges.*, VI, p. 391, 1875.)

Il importe, pour déterminer la quantité de carbone contenue dans un graphite, de doser l'élément combustible directement par l'oxygène et l'oxyde de cuivre. Si l'on se contentait de l'évaluer simplement par différence en pesant les cendres, on s'exposerait à d'assez fortes erreurs : c'est ce qui résulte des observations suivantes :

	Carbone pour 100.	
	Par différence.	Par dosage direct.
Graphite de la soude.	81,05	79,70
— de Kalwang.	43,60	41,97
— de San-Lorenzen.	68,60	69,10.

(Stingl., *loc. cit.*)

Ch. Winkler (*J. für prakt. Chemie*, XCVIII, p. 343) propose de purifier le graphite en le chauffant avec du soufre et de la soude; on lave à l'eau, on élimine le fer par l'acide chlorhydrique et la silice par ébullition avec un alcali.

Un courant de chlore prolongé, à la température rouge, élimine la plupart des impuretés sous forme de chlorures volatils : ce procédé s'applique d'ailleurs à toutes les espèces de carbone.

5. *Action de la chaleur.* — Les variétés les plus pures subissent, par la chaleur, une perte de poids considérable. Voici quelques résultats publiés par Rammelsberg (*Deutsch. chem. Gesell.*, VI, p. 187) :

Graphite de	Perte pour 100.
Ticonderoga.	3,85
Ceylan.	2,56
Borrowdale.	3,8 à 5,08
Sibérie (Alibert).	2,53.

Après fusion avec la soude caustique, lavage par les acides, etc., la perte de poids par échauffement peut s'élever encore à 0,2 ou 0,6 pour 100.

6. *Oxydation du graphite.* — Fortement chauffé à l'air, le graphite naturel brûle un peu moins difficilement que le diamant, plus difficilement s'il s'agit de graphite cristallisé, et se transforme en acide carbonique. Cette combustion du graphite pur a été utilisée par MM. Dumas et Stas pour la détermination du poids atomique du carbone.

Certains graphites (Ceylan, Borrowdale, Sibérie) brûlent dans l'azotate de potasse fondu.

Son oxydation peut encore être effectuée à l'aide de l'acide iodique. (Ditte, *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, p. 321.) Une solution concentrée de ce corps n'agit pas, même à chaud, mais un mélange de graphite pulvérisé avec un grand excès d'acide iodique anhydre se transforme lentement en acide carbonique et iode lorsqu'on le chauffe à 240° en tubes scellés. Tous les autres carbones, sauf le diamant, subissent une transformation semblable à des températures plus ou moins élevées.

D'après Schulze (*Deutsch. chem. Ges.*, 1871, p. 802), le permanganate de potasse en solution alcaline réagit aussi sur le graphite et sur divers charbons en produisant de l'acide oxalique et d'autres dérivés non étudiés.

Nous traiterons plus loin avec détails de l'oxydation du graphite par le mélange de chlorate de potasse et d'acide azotique.

7. *Usages du graphite.* — Le graphite naturel a reçu plusieurs applications; la principale est la fabrication des crayons : ceux-ci sont formés tantôt de baguettes taillées dans du graphite pur, tantôt de poussière de graphite comprimée avec des matières agglutinantes telles que l'argile.

On utilisait souvent autrefois en chimie les creusets de graphite : le charbon de cornue sert aujourd'hui aux mêmes usages.

La plombagine, déposée à la surface des objets de fer, les noircit et les préserve en même temps de l'oxydation, à la manière d'un vernis.

Mélangée à des matières grasses, elle fournit une pâte utilisée pour adoucir le frottement de certaines pièces de machines, tourillons, essieux, engrenages, etc. On

a proposé d'employer la plombagine pour remplacer l'huile dans les pivots de pièces d'horlogerie.

Enfin la plombagine a reçu dans la galvanoplastie une application importante : on en recouvre les moules où doit se déposer le métal : grâce à la finesse du grain, le relief n'est nullement altéré : le moule est ainsi rendu conducteur de l'électricité et peut être facilement séparé de la couche métallique déposée.

§ 2. CHARBON DES MÉTÉORITES.

Certains fers météoriques, notamment celui de Cranbourne (Australie, près Melbourne), d'Ovifak, etc., renferment de notables proportions de carbone. Ce carbone peut être libre ou combiné avec le fer : il s'y présente soit à l'état de carbone amorphe, soit à l'état de graphite pareil à celui qu'on retire de la fonte.

La présence du graphite dans la météorite de Cranbourne a été nettement démontrée par M. Berthelot (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 494). Cette matière, traitée d'abord par l'acide nitrique pour séparer des fragments de pyrite qui s'y trouvent mélangés, puis oxydée à diverses reprises par le chlorate de potasse en présence de l'acide nitrique, a fourni un oxyde graphitique verdâtre semblable à celui qui dérive du graphite de la fonte et distinct de celui que donne la plombagine. Il semble donc que ce carbone ait été produit dans des circonstances analogues à celles où l'on obtient le carbone cristallisé de la fonte. La présence simultanée du sulfure de fer permet encore d'expliquer l'existence du graphite dans cette météorite par la réaction du sulfure de carbone sur le fer à haute température, hypothèse assez vraisemblable, puisque l'on sait que le sulfure de carbone peut lui-même, par sa décomposition, fournir une certaine dose de graphite.

Au contraire, les dépôts météoriques découverts par Nordenskiöld à Ovifak, où l'on a trouvé des masses de fer pesant 20 000 kilogrammes, renferment du carbone soit libre, soit combiné, mais point de graphite susceptible de fournir un oxyde graphitique. Le carbone total dans ce minéral s'élève à 4,64 pour 100, dont 3,00 de carbone combiné et 1,64 de carbone libre (Daubrée, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1541). (Voir encore les analyses des fers météoriques de Lenarto, de Caille, etc., par M. Joseph Boussingault, et les études de M. Lawrence Smith sur le fer natif du Groënland, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XVI, p. 452, etc.).

§ 3. GRAPHITES ARTIFICIELS.

On peut obtenir artificiellement le carbone graphite par des procédés divers.

1. *Carbone de la fonte.* — Le fer, sous la forme de fonte, renferme du carbone libre ou combiné. Dans la fonte *blanche*, il est entièrement combiné et, d'après M. Boussingault, la quantité maximum de carbone correspond à la formule Fe^5C; cette quantité ne dépasse pas 5 pour 100. Dans la fonte *grise*, au contraire, le carbone existe en même temps libre et disséminé dans l'intérieur de la masse,

dont il s'est séparé par refroidissement sous forme de paillettes hexagonales. La fonte grise refroidie brusquement présente l'aspect de la fonte blanche, parce que le carbone n'a pas eu le temps de se séparer à l'état cristallin pendant la solidification : inversement, une fonte blanche refroidie très lentement peut laisser déposer une partie de son carbone.

Les paillettes hexagonales du carbone de la fonte sont constituées par du graphite assez semblable au graphite cristallisé naturel : cependant l'oxydation de ce corps fournit, comme nous le verrons, un oxyde graphitique un peu différent d'aspect de l'oxyde de la plombagine. Dans le carbone séparé de la fonte par le chlore ou le bichlorure de mercure, la variété amorphe prédomine. Le manganèse, qui se combine aussi au carbone, ne fournit point de graphite, mais seulement du carbone amorphe (Berthelot).

Henri Sainte-Claire Deville a préparé du graphite en faisant passer sur du fer en fusion un courant de vapeur de chlorure de carbone.

MM. Troost et Hautefeuille, en mesurant les quantités de chaleurs dégagées par la chloruration, au moyen du bichlorure de mercure, de différentes espèces de fers ou de manganèses carburés, ont trouvé : 1° que les fers carburés sont constitués avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments ; 2° que l'union du manganèse et du carbone dégage au contraire une notable quantité de chaleur ; sous ce rapport le carbure de manganèse Mn^5C est comparable aux composés stables de la chimie minérale ; 3° que les combinaisons du fer, du manganèse et du carbone ont aussi lieu avec un grand dégagement de chaleur (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 964).

2. *Action de l'hydrogène naissant sur le carbone de la fonte.* — Lorsqu'on dissout la fonte dans un acide, l'hydrogène dégagé réagit en partie sur le carbone et le transforme en carbures. Cette observation est déjà ancienne : à la fin du siècle dernier, Proust avait remarqué dans ces circonstances la formation de gouttelettes huileuses ; pour extraire la matière organique ainsi produite, il conseillait de faire macérer dans l'alcool le résidu charbonneux, puis de précipiter par l'eau la solution alcoolique.

M. Williams (*Deustch. Chem. Ges.*, VI, 830, et *Bull. Soc. chim.*, XX, 441) a fait passer les gaz provenant de l'attaque de la fonte par l'acide chlorhydrique, à travers un tube refroidi, puis dans du brome. Les produits liquides condensés bouillaient depuis $+9°,5$ jusqu'à 155°. Ils présentaient une odeur alliacée, brunissaient à l'air et renfermaient du carbone, de l'hydrogène et du chlore. Les produits combinés au brome avaient des points d'ébullition compris entre 120° et 179°.

M. Cloëz (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1565) a présenté sur le même sujet une étude plus circonstanciée. Il opère sur une fonte manganésifère (Spiegel-Eisen) renfermant 0,04 pour 100 de carbone combiné, 0,06 de manganèse, plus des traces de soufre, de phosphore et de silicium. Cette fonte concassée a été dissoute dans de l'acide chlorhydrique additionné de deux volumes d'eau, et chauffé de 75° à 90°. Les gaz dégagés traversent un flacon laveur à eau, puis une colonne de pierre ponce imbibée de sulfate de cuivre, puis un flacon laveur à brome. Dans le premier flacon on voit se condenser un liquide huileux plus léger que l'eau, représentant 0,01 du poids de la fonte. Ce liquide commence à bouillir à 120°,

un tiers du volume passe au-dessous de 140°, et le thermomètre monte ensuite à 200°; le produit bouillant entre 118° et 124° est le caprylène $C^{16}H^{16}$. Dans le flacon laveur à brome, on trouve du bromure de propylène $C^6H^6Br^6$, mais point de bromure d'éthylène; les termes supérieurs paraissent constitués par de l'heptylène bromé, $C^{14}H^{13}Br$, et par du caprylène bromé $C^{16}H^{15}Br$, bouillant vers 150°. M. Cloëz a observé également l'existence d'un composé cristallisé volatil qui se dépose dans le premier flacon.

La fonte grise ordinaire ne fournit que peu d'hydrocarbures huileux, et très peu de composés bromés : le carbone qu'elle renferme est loin d'être attaqué en totalité.

3. *Graphite de l'oxyde de carbone.* — Stammer (*Pogg. Ann.* LXXXII, p. 136), a observé la formation d'un charbon volumineux imprégné de fer lorsqu'on fait agir l'oxyde de carbone sur le sesquioxyde Fe^2O^3. La production de ce charbon a été longuement étudiée par M. Grüner (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 28). D'après ce savant, lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone sur du minerai de fer chauffé vers 300° ou 400°, le sesquioxyde est réduit progressivement à la surface et se couvre d'un dépôt de charbon.

Avec le fer métallique, le résultat est le même, mais le dépôt charbonneux est d'autant moins abondant que le fer est plus pur. D'après M. Grüner, ce dépôt n'aurait pas lieu si l'on opérait avec du fer tout à fait exempt d'oxyde.

Si l'on remplace l'oxyde de carbone par l'acide carbonique, le dépôt de charbon n'a pas lieu. Enfin si, tout en faisant passer le courant d'oxyde de carbone, on élève la température jusqu'au rouge vif, la réaction ne se produit plus; tout au contraire, le charbon déjà déposé se brûle. Ces réactions sont intéressantes : elles doivent se reproduire pendant le traitement du minerai de fer dans les hauts-fourneaux : sous l'influence de l'oxyde de carbone produit, du charbon doit se déposer sur le minerai à la partie supérieure, là où la température est relativement peu élevée : ce charbon favorise la réduction et brûle ensuite quand le métal parvient dans les régions inférieures très chaudes où se produit la fusion.

Le carbone de l'oxyde de carbone est volumineux, amorphe; il renferme 5 à 7 pour 100 de fer. Oxydé par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, il se comporte, d'après M. Berthelot, comme le graphite de la fonte et laisse une trace d'oxyde graphitique (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 494).

4. *Graphite de la soude.* — Dans la fabrication de la soude caustique, au moyen des *liqueurs rouges*, renfermant des dérivés cyanogénés, il se produit lorsque le liquide à évaporer atteint une température voisine du rouge, un graphite très divisé qui vient nager à la surface.

D'après Stingl (*Deutsch chem., Ges.*, t. VI, 391, 1873), ce carbone laisse 21 pour 100 de cendres, soit 11,27 de sesquioxyde de fer, et 10,05 de silice : il proviendrait, non de la décomposition du cyanure de sodium, mais de l'oxydation du cyanure et du ferrocyanure qui fourniraient de l'oxyde de carbone et de l'oxyde magnétique; ces deux corps réagissant l'un sur l'autre produiraient à leur tour du carbone graphitique et du sesquioxyde Fe^2O^3.

Suivant d'autres observations (*Bulletin de la Soc. Chim.*, XXXIV, 191), le dépôt

de graphite pendant la préparation de la soude, au moyen des eaux-mères du procédé Leblanc, aurait lieu même quand on opère avec des liqueurs exemptes de ferrocyanure de sodium. Au contraire on n'obtiendrait point de graphite, même en présence du ferrocyanure, lorsque l'évaporation se fait dans des bassines en argent, d'où il résulte que la formation du graphite pourrait être attribuée à la fonte des chaudières qui sont d'ailleurs fortement attaquées.

5. *Divers modes de production du graphite.* — De petites quantités de graphite peuvent être décelées dans une multitude de réactions. (Voir pour tout ce qui suit le Mémoire de M. Berthelot, *Sur les états du carbone* (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XIX, p. 392).

Lorsqu'un charbon de cornue brûlant dans l'oxygène est éteint brusquement sous l'eau, on constate à sa pointe l'existence d'une certaine dose de graphite formé sous la double influence de la chaleur et de l'oxydation. Le noir de fumée, produit résultant des oxydations incomplètes, contient aussi une trace de graphite qu'on peut caractériser par sa transformation en oxyde graphitique.

L'anthracite n'en contient pas : les carbones amorphes fortement chauffés dans une atmosphère d'hydrogène ne se changent pas en graphite. Le chlore au rouge blanc ne réalise pas davantage cette modification, non plus que la modification inverse du graphite en carbone amorphe.

L'arc voltaïque, au contraire, exerce sur les carbones divers une action depuis longtemps connue : nous avons dit que le diamant lui-même s'y changeait en graphite. Ce fait a été vérifié d'une manière plus précise par la transformation en oxyde graphitique du dépôt noir formé sur des diamants soumis à l'influence de l'arc électrique.

Les charbons de cornue qui servent à produire la lumière électrique se recouvrent d'une grande quantité de graphite : le pôle positif, aux dépens duquel se fait le transport du carbone, en renferme beaucoup moins que le pôle négatif. Le charbon de sucre ramolli par la pile de 600 éléments de Despretz en contenait également beaucoup.

Puisque le diamant se change en graphite dans l'arc électrique, il était présumable que la transformation inverse n'aurait pas lieu : de fait, les charbons de cornue de l'arc électrique ne renferment pas trace de diamant. Si donc on réussit réellement à transformer dans ces circonstances le carbone amorphe en carbone cristallisé, ce sera par un simple phénomène de volatilisation : il est à remarquer d'ailleurs que la volatilisation du carbone n'est point nécessaire pour réaliser le changement en graphite.

Le charbon séparé du gaz des marais par l'action de l'étincelle électrique renferme une faible dose de graphite; M. Berthelot pense que, dans ce cas, le carbone amorphe est dû à l'action calorifique de l'étincelle, et le graphite à l'action électrique même. Le cyanogène, dans des conditions pareilles, en fournit aussi une trace.

Les carbures d'hydrogène décomposés par la chaleur seule ne produisent que du carbone amorphe, ou à l'aspect métallique. Le carbone séparé d'un carbure par l'action du chlore est aussi exempt de graphite.

L'éther iodhydrique, décomposé par la chaleur rouge, met en liberté un charbon riche en graphite. On retrouve ici, particularité remarquable, cette aptitude de

l'iode à déterminer des changements allotropiques, aptitude dont la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge par l'iode, nous fournit un exemple saillant.

Le chlorure de carbone C^2Cl^4 et le sulfure de carbone, traversant en vapeur un tube chauffé au rouge, y déposent du charbon amorphe mêlé de beaucoup de graphite.

Le carbonate de soude, décomposé par le sodium ou par le phosphore, laisse également un peu de graphite.

Le bore adamantin renfermant quelques centièmes de carbone, fournit du graphite par l'action d'une température rouge : si cette température est très élevée, le graphite est cristallisé et offre une apparence brillante qui pourrait faire croire à la présence du diamant; mais la transformation complète de ce carbone en oxyde graphitique ne laisse subsister aucun doute à ce sujet.

En résumé, le carbone séparé des combinaisons hydrogénées prend en général uniquement l'état amorphe, tandis que les combinaisons avec le chlore, le soufre, le bore et l'oxygène laissent déposer par le concours d'une température très haute du carbone amorphe mêlé de doses plus ou moins considérables de graphite.

§ 4. DÉRIVÉS OXYGÉNÉS DU GRAPHITE

1. Le graphite peut être transformé en produits d'oxydation, au moyen d'agents convenables; l'étude de ces dérivés oxydés présente un vif intérêt : elle permet de définir le graphite, de le distinguer des autres carbones et de faire en quelque sorte l'analyse immédiate des diverses variétés de charbon par des procédés moins vagues et plus scientifiques que ceux qui, jusqu'aux travaux de M. Brodie et de M. Berthelot, ont servi à caractériser ces corps : ces recherches conduisent en outre à des considérations intéressantes sur les états du carbone.

M. Brodie (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIV, p. 6; *Ann. de chim. et de phys.*, 5e série, t. LIX, p. 466) a réussi à transformer le graphite en un produit oxygéné insoluble, au moyen d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique; il a principalement employé le graphite lamelleux de Ceylan, purifié par ébullition avec les acides, fondu avec la potasse, et contenant 99,96 pour 100 de carbone; densité, 2,25 à 2,26.

M. Berthelot s'est aussi longuement occupé de ce sujet (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XIX, p. 392), et a étendu cette réaction à l'étude d'un grand nombre de variétés de carbone.

Voici comment procède M. Berthelot : Le carbone à étudier est réduit en poudre impalpable, puis mélangé à 5 ou 6 fois son poids de chlorate de potasse pulvérisé séparément. On jette alors la masse par petites portions dans l'acide nitrique fumant, de manière à obtenir une sorte de pâte. Cette manipulation doit être faite avec prudence : on n'évite pas toujours les explosions produites par la décomposition des composés oxygénés du chlore; il convient d'opérer sur une petite quantité de matière. Après avoir abandonné la masse quelques heures, on la chauffe doucement dans une fiole ouverte, vers 50° ou 60°, pendant trois ou quatre jours, on lave ensuite à l'eau pour éliminer les sels de potasse. D'ordinaire, on est obligé de

renouveler cinq à six fois cette série d'opérations, avant d'arriver soit à dissoudre complètement un carbone amorphe, soit à transformer un graphite en oxyde graphitique. Le charbon feuilleté (graphite) présente à l'oxydation une résistance particulière, ainsi que le charbon amorphe produit par la décomposition au rouge des composés organiques.

Cette méthode d'analyse immédiate permet de résoudre les problèmes analytiques suivants :

1° *Mélange de carbone amorphe et de diamant.* — Le carbone amorphe est dissous, le diamant reste inaltéré.

2° *Mélange de graphite et de carbone amorphe.* — Le carbone amorphe est dissous, le graphite fournit un oxyde graphitique insoluble, jaune ou verdâtre.

3° *Mélange de carbone amorphe, de graphite et de diamant.* — Le carbone amorphe se dissout, le diamant est inaltéré, le graphite est transformé en oxyde graphitique : de ce dernier mélange, diamant et oxyde graphitique, on peut séparer le diamant par l'artifice suivant : Séché et chauffé, l'oxyde graphitique déflagre avec production d'oxyde pyrographitique. Ce dernier, réoxydé lui-même, comme primitivement, ne fournit plus qu'une petite quantité d'oxyde graphitique : en réitérant cette série d'opérations, deux ou trois fois au plus, on finit par isoler le diamant, qu'on caractérise en le traitant par l'acide fluorhydrique, etc., pour éviter de le confondre avec certaines poudres dures et cristallines qu'on rencontre souvent et qui sont formées de silice ou de silicates.

On peut caractériser trois sortes d'oxydes graphitiques, dérivés du graphite de la plombagine, du graphite de la fonte et du graphite des charbons soumis à l'arc électrique.

A. *Graphite de la Plombagine.*

1. *Oxyde graphitique.* — Le produit dérivé de la plombagine, celui qu'a surtout étudié M. Brodie, constitue de petites lamelles micacées, d'un jaune pâle, insoluble dans les divers réactifs ; sa composition correspond à la formule $C^{22}H^4O^{10}$ (Brodie).

			Calcul
Carbone.	60,74	61,04	61,11
Hydrogène.	1,85	1,85	1,85
Oxygène.	37,41	37,11	37,04

Lorsqu'on le dessèche, il se convertit en plaques brunes, et perd son aspect cristallin : il reprend son apparence primitive quand on le chauffe de nouveau avec le réactif oxydant. Cette propriété est caractéristique de l'oxyde dérivé de la plombagine.

L'hydrogène existant dans l'oxyde graphitique ne provient pas des impuretés qui peuvent se trouver dans la matière première : le graphite purifié par le chlore au rouge blanc fournit le même dérivé.

2. *Oxyde hydrographitique.* — Chauffé quelques heures avec 80 parties d'acide iodhydrique à 280°, l'oxyde graphitique se transforme en un produit plus hydrogéné, l'oxyde hydrographitique, brun, amorphe, cohérent, insoluble comme

l'oxyde primitif; il se distingue nettement de celui-ci, en ce qu'il ne se décompose plus avec déflagration sous l'influence de la chaleur : chauffé avec l'acide nitrique et le chlorate de potasse, il reproduit l'oxyde graphitique qui lui a donné naissance.

3. *Oxyde pyrographitique.* — L'oxyde graphitique, chauffé vers 250°, se décompose avec une sorte d'explosion faible, et laisse un résidu noir floconneux. M. Brodie représente ce corps par la formule $C^{34}H^2O^8$; sa formation a lieu avec perte d'eau et d'acide carbonique. Il présente ce caractère essentiel de ne plus régénérer qu'une faible portion d'oxyde graphitique quand on le soumet de nouveau à l'action du chlorate de potasse : il se dissout presque entièrement comme le ferait un carbone amorphe.

B. Graphite de la Fonte.

L'*oxyde graphitique*, tiré du graphite de la fonte, est en écailles jaunes-verdâtres, qui peuvent être séchées sans s'agglomérer, caractère qui le distingue de l'oxyde de la plombagine. L'*oxyde hydrographitique*, obtenu comme il est dit plus haut, conserve la propriété de déflagrer quand on le chauffe. Comme l'oxyde de la plombagine, il retient après l'action de l'acide iodhydrique une forte proportion d'iode. Oxydé de nouveau, il reproduit l'oxyde primitif. L'*oxyde pyrographitique* se prépare également par la décomposition ignée de l'oxyde ordinaire : il se redissout presque en totalité dans le mélange de chlorate et d'acide nitrique.

C. Graphite électrique.

L'*oxyde graphitique*, dérivé des charbons transformés en graphite par l'arc électrique, est une poudre marron. L'*oxyde hydrographitique* correspondant ne se décompose pas avec déflagration par la chaleur, il peut régénérer l'oxyde graphitique avec son aspect primitif. L'*oxyde pyrographitique* est produit comme les deux autres par l'action de la chaleur sur l'oxyde graphitique : cette décomposition a lieu ici sans boursouflement. Il se dissout presque entièrement dans le réactif oxydant.

On voit, en résumé, que d'après les observations de M. Berthelot, les trois variétés fondamentales du graphite présentent, dans leurs produits d'oxydation, des différences qui sont jusqu'à un certain point spécifiques, et permettent de distinguer ces variétés les unes des autres.

Quoi qu'il en soit de ces différences assez délicates entre les divers oxydes graphitiques, il est certain qu'il sera désormais utile de réserver, comme l'a proposé M. Berthelot, le nom de graphite à toute espèce de charbon possédant la propriété *de fournir, sous l'influence du chlorate de potasse et de l'acide azotique, un dérivé oxydé insoluble, un oxyde graphitique capable de se décomposer lui-même par la chaleur en produisant un oxyde pyrographitique.* On évitera ainsi des confusions de mots qui se sont longtemps reproduites dans la science, faute d'une définition suffisante : par exemple, pour Berzélius, les charbons métalliques, le coke de la houille, le charbon de bois et le noir de fumée chauffés fortement, étaient rangés sous la dénomination de graphite : Despretz donnait également ce nom aux charbons

de cornue et au charbon de sucre chauffés dans l'arc électrique ou dans la lampe d'émailleur, les caractérisant par la propriété insuffisante de tracer sur le papier. Les équivoques de ce genre sont nombreuses, et n'auront plus lieu depuis les intéressants travaux que nous venons de résumer.

2. *Hydrate graphitique. Acide nitrographitique.* — MM. Schutzemberger et Bourgeois (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 911) ont cherché à préparer, au moyen du graphite de la fonte, un hydrate de carbone obtenu à basse température. L'existence d'un pareil hydrate présente un certain intérêt au point de vue de la physiologie végétale. Déjà M. Eggertz (*Dingl. Polytech. Journ.*, t. CLXX, p. 350) avait attaqué la fonte par l'iode en présence de l'eau, et obtenu un résidu charbonneux qui, séché à 100°, contenait :

Carbone	59,69
Eau	22,50
Iode	16,07

Pour éviter la présence de l'iode combiné, MM. Schutzemberger et Bourgeois traitent la fonte blanche grossièrement pulvérisée par une solution de sulfate de cuivre. Le cuivre précipité est éliminé par une solution de perchlorure de fer additionnée d'acide chlorhydrique. Il reste un résidu noir pulvérulent, qui, lavé et séché à 100°, constitue les 7,13 pour 100 du poids de la fonte, et contient :

Carbone	64,00	64,00
Eau	26,10	27,09
Cendre, silice, etc.	8,99	

Ce résidu charbonneux renferme encore 1,2 pour 100 de graphite cristallisé ; le carbone combiné s'élève à 65,1 d'après les dosages effectués selon la méthode de M. Boussingault. Le produit est donc un *hydrate graphitique* $C^{22}.3H^2O^2$. Ce rapport est aussi celui qu'indiquaient les analyses du composé iodé d'Eggertz.

Chauffé à 250°, cet hydrate perd son eau sans se boursoufler. L'acide nitrique l'attaque à chaud avec dégagement de vapeurs nitreuses et le transforme en une matière brune, amorphe, soluble dans l'eau, l'alcool, les alcalis, l'acide nitrique. La solution aqueuse précipite par l'addition d'un sel neutre ; la solution ammoniacale fournit également avec les sels métalliques des précipités colorés en brun.

Ce corps, désigné sous le nom d'*acide nitrographitique*, répond à la formule :

$$C^{44}H^{17}(AzO^4)O^{22}$$

Carbone	52,13
Hydrogène	3,47
Azote	2,76

Cette réaction peut servir à doser dans la fonte le carbone combiné et le graphite. La solution nitrique étant évaporée à sec, on dissout l'acide nitrographitique dans l'alcool ; le reste est du graphite cristallisé et de la silice.

CARBONES AMORPHES

Une multitude de procédés permettent d'obtenir le carbone à l'état amorphe, dans un état de pureté plus ou moins grand ; nous allons traiter maintenant du charbon de bois, du charbon de cornue, du noir de fumée, du noir animal et de diverses variétés douées de propriétés spéciales ; nous dirons ensuite quelques mots des combustibles fossiles. Les détails techniques concernant ces substances, qui présentent pour la plupart un intérêt industriel considérable, seront exposés dans une autre partie de cet ouvrage.

§ I. CHARBON DE BOIS.

1. Le charbon de bois provient de la combustion du bois en présence d'une quantité d'oxygène limitée. On l'obtient également par la distillation sèche du bois en vase clos, opération dans laquelle on recueille les produits de la distillation, acide acétique, alcool méthylique, goudron. La carbonisation du bois peut encore s'effectuer à l'aide d'un courant de vapeur surchauffée. La calcination ou la carbonisation de la tourbe fournit un charbon du même genre.

Le bois présente à peu près la composition suivante :

Carbone.	38,5
Eau combinée.	35,5
Cendres.	1,0
Eau libre.	25,0
	100,0

Le bois calciné ou incomplètement brûlé garde la forme des matériaux dont il provient : on y distingue encore les zones et les cellules des tiges. Chaque essence d'arbre produit un charbon d'aspect extérieur plus ou moins spécial ; on y retrouve les matières fixes minérales qui préexistaient dans le tissu du végétal.

La température à laquelle s'est effectuée la carbonisation influe notablement sur la nature du produit. Ainsi le bois chauffé à 280° s'enflamme encore facilement à l'air, renferme de l'hydrogène et de l'oxygène, l'hydrogène étant en excès. A 340°, on obtient un charbon renfermant déjà 77 pour 100 de carbone, et 20 pour 100 environ d'oxygène et d'hydrogène dans les rapports qui constituent l'eau ; il y a en outre un excès d'hydrogène. A 440°, la proportion de carbone s'élève à 80 pour 100.

Le volume du bois diminue, pendant la calcination, d'environ 1/5. La perte de poids est très variable. Le rendement peut atteindre 28 pour 100 quand la chaleur a été ménagée, et descendre à 15 pour 100 si la température a été portée à 1200° ou 1500°. On ne peut recueillir tout le charbon contenu dans le bois à cause de la formation des produits carbonés, tels que acide acétique, oxyde de carbone, carbures, etc.

Propriétés physiques. — Le charbon de bois est noir, sans saveur ni odeur. La densité varie de 1,45 à 2. Les charbons obtenus à haute température sont les plus lourds. Bien que sa densité soit plus grande que celle de l'eau, un morceau de bois carbonisé surnage généralement à la surface de ce liquide, en raison de l'air condensé dans ses pores. La poussière du même charbon tombe au contraire au fond de l'eau. Pour citer un exemple de l'influence de l'air condensé sur la densité, disons que la densité du charbon de peuplier en poudre étant de 1,45, celle du même corps en morceaux exposés à l'air n'est plus que 0,24.

La porosité est très variable; elle est en rapport avec la texture du bois employé. Le fusain, le saule, le peuplier fournissent des charbons très poreux, tandis que les bois durs tels que le buis, l'ébène, le chêne, dont les densités sont élevées (buis, 0,9 à 1,3 ; ébène, 1,1 à 1,2 ; chêne, 0,8 à 1,17), produisent des charbons compacts. Enfin la porosité est moindre quand le charbon a été chauffé très fortement. Nous reviendrons plus loin avec détails sur les propriétés absorbantes et décolorantes des divers charbons.

On utilise souvent la porosité du charbon de bois pour régulariser l'ébullition des liquides. Les nombreuses bulles d'air qu'il renferme facilitent en effet la formation de la vapeur, comme il est aisé de le comprendre d'après les recherches de M. Gernez sur l'ébullition.

Les charbons poreux conduisent mal la chaleur et brûlent aisément : ils sont mauvais conducteurs de l'électricité. Les bois durs donnent au contraire des charbons de combustion difficile, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. On augmente la densité et la conductibilité d'un carbone en le maintenant longtemps à haute température dans des vases fermés.

D'après Holtz (*Pogg. Ann.*, t. CLI, p. 69), les charbons de sapin et de charme sont diamagnétiques.

Le charbon de bois laisse après la combustion de 1 à 5 pour 100 de cendres. D'après Berthier, 100 parties de charbon de tilleul donnent 5 parties de résidu; le chêne, 2,5; le bouleau, 1,0; le sapin, 0,8; le charme, 2,6; le hêtre, 3,0. Les matières minérales ainsi que l'excès d'hydrogène sont presque entièrement chassés par un courant de chlore au rouge : il reste alors du carbone à peu près pur.

Le charbon de bois ordinaire renferme une assez forte dose d'eau, de 8 à 12 pour 100, provenant de l'humidité atmosphérique.

Voici quelques réactions du charbon de bois :

La vapeur d'eau est décomposée au rouge, soit lorsqu'on éteint sous l'eau des morceaux de charbon en combustion, soit lorsqu'on fait passer un courant de vapeur aqueuse sur des charbons chauffés au rouge dans le tube d'un fourneau à réverbère. Bunsen a trouvé à des gaz ainsi recueillis la composition suivante :

Hydrogène.	56,03
Oxyde de carbone.	29,15
Acide carbonique.	14,65
Carbures d'hydrogène.	0,17

L'acide iodique anhydre l'oxyde à 160°, en tubes scellés, avec formation d'acide carbonique et d'iode. (Ditte.)

L'acide chromique attaque à froid le charbon purifié par le chlore : il se produit de l'acide oxalique; c'est une méthode intéressante de synthèse directe de ce corps.

$$C^4 + H^2O^2 + O^6 = C^4H^2O^8.$$

(Berthelot, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 259.)

Le permanganate de potasse en solution alcaline oxyde également le charbon de bois et même le graphite : il se forme de l'acide oxalique, de l'acide mellique et d'autres acides non étudiés. (Schulze, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 802.)

Par l'action de l'acide nitrique sur certains charbons de bois, on peut obtenir un composé noir soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, susceptible de se combiner avec les alcalis, et dont la solution est précipitée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ainsi que par beaucoup de sels métalliques. Ce composé renferme de l'azote, 50 pour 100 de carbone et 2 à 3 pour 100 d'hydrogène. Des résultats analogues peuvent être obtenus avec d'autres charbons. (And. Scott, *Chem. News*, t. XXV, p. 77.)

2. *Charbon de sucre.* — La carbonisation à l'abri de l'air, ou la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques, donnent naissance à des charbons plus ou moins purs. On obtient, par exemple, en chauffant du sucre dans un creuset, un carbone brillant à l'aspect métallique, cassant, et de plus fortement boursouflé, parce que la matière organique a fondu et dégagé des gaz pendant la calcination. Comme il arrive pour les charbons de bois, la substance est d'autant plus dense et d'autant plus conductrice de la chaleur et de l'électricité qu'elle a été produite à une température plus élevée. Calciné même longtemps, le charbon de sucre renferme encore des traces d'hydrogène (0,2 pour 100) et aussi d'oxygène : on achève de le purifier à l'aide d'un courant de chlore.

L'artifice suivant permet d'obtenir avec le sucre un carbone dense et compact. La première calcination étant terminée, on verse sur le produit un sirop de sucre épais et on chauffe de nouveau. Les pores se remplissent peu à peu de charbon, et si l'on répète plusieurs fois cette calcination en ajoutant chaque fois une nouvelle dose de sirop, on finit par préparer une matière très dure, capable, dit-on, de rayer le verre.

Le charbon de sucre est difficilement combustible et difficilement attaquable par les réactifs oxydants.

3. *Charbon métallique.* — M. Sidot (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 605) obtient dans les conditions suivantes un charbon doué de propriétés remarquables : des morceaux de bois sont placés à l'intérieur d'un tube de porcelaine dans lequel on fait passer un courant de vapeur de sulfure de carbone et dont on élève graduellement la température au rouge : les espèces de bois les plus diverses (buis, frêne, lilas, sureau, liège) sont ainsi changées en un charbon dur, présentant un vif éclat métallique, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Ce carbone possède une certaine élasticité, et surtout une sonorité particulière, comparable à celle des métaux. Les bois les plus durs sont ceux qui donnent les meilleurs résultats. L'esprit de bois et divers carbures d'hydrogène agissent aussi sur le bois

dans les mêmes conditions. Avec l'alcool méthylique, on observe aussi sur les parois du tube la formation d'un charbon très spécial, en filaments brillants, pouvant atteindre une longueur d'un centimètre environ.

4. *Noir animal.* — Le noir animal provient de la calcination des os en vase clos. C'est un charbon remarquable par son pouvoir décolorant.

Les os fournissent environ 60 pour 100 d'une substance noire conservant la forme primitive. Le carbone ne forme guère que le dixième du poids : le reste est principalement constitué par du phosphate et du carbonate de chaux. Comme tous les charbons provenant de la calcination des matières azotées, le noir d'os retient un peu d'azote. Les produits recueillis à la distillation constituent l'*huile animale*, *huile de Dippel*. Pour obtenir le plus de charbon possible, on doit éviter avec soin l'accès de l'air pendant la calcination. La porosité du produit est maximum lorsque la température a été réglée de façon à éviter la fusion et l'agglutination des matières organiques dans la masse. On a soin en outre de séparer d'avance, par ébullition avec l'eau, les matières grasses qui, remplissant toutes les cavités et s'y carbonisant, rendraient le charbon compact et impropre aux usages auxquels on le destine.

La quantité de charbon contenue dans le noir varie un peu avec la nature des os employés : les os longs des membres fournissent le meilleur produit, tandis que les côtes, les vertèbres, les os du crâne donnent un noir moins riche et sont plus particulièrement propres à la fabrication de la gélatine.

La calcination de l'ivoire produit le *noir d'ivoire*, qui est employé comme couleur. Le noir animal ordinaire, réduit en poudre fine, peut lui-même être utilisé comme matière colorante dans l'impression des tissus : on le fixe à l'albumine.

On peut facilement transformer le noir animal en carbone à peu près pur, en le lavant à chaud dans un excès d'acide chlorhydrique, de manière à dissoudre le carbonate et le phosphate de chaux. Après ce traitement, le noir ne doit laisser qu'une petite quantité de cendre siliceuse insoluble dans l'acide chlorhydrique. Cette purification lui fait perdre une grande partie de ses propriétés décolorantes : toutefois, l'emploi de ce *noir lavé* est indispensable dans beaucoup d'opérations où la présence de sels minéraux présente des inconvénients, par exemple dans la préparation de certains acides organiques. On peut augmenter le pouvoir décolorant du noir lavé en le calcinant avec du carbonate de potasse.

Le noir qui a servi à décolorer ou à absorber des matières organiques perd rapidement ses propriétés. Si on le calcine de nouveau, du charbon est régénéré à l'intérieur par la décomposition des matières absorbées, et la masse n'a plus la même porosité. Divers procédés, sur lesquels nous n'insisterons pas ici, ont été proposés pour revivifier le noir animal, c'est-à-dire pour lui rendre ses facultés absorbantes (Voyez : Charbons décolorants, p. 62).

5. *Noir de fumée.* — Le noir de fumée est produit par la combustion incomplète des corps riches en carbone, tels que les huiles, les corps gras, les huiles de houille et de schiste, certaines essences, résines, etc. C'est sous cette forme que le carbone s'échappe de toutes les flammes carbonées éclairantes, où l'accès de l'oxygène est insuffisant pour déterminer l'oxydation complète. On vérifie aisément

ce fait en écrasant une flamme brillante avec une surface de porcelaine froide : il s'y dépose immédiatement du noir de fumée.

Lorsqu'on fait brûler des eorps très riches en carbone, en modérant l'aeeès de l'air, l'extrémité de la flamme laisse donc échapper une partie du carbone non brûlé : c'est ce carbone qu'on recueille dans la préparation du noir de fumée; il est mélangé de produits empyreumatiques et d'impuretés diverses ; on en jugera par l'analyse suivante, faite par Braconnot sur un échantillon provenant sans doute de la houille et de matières résineuses.

Carbone.	79,1
Matière résinoïde	5,5
Matière bitumineuse.	1,7
Ulmine.	0,5
Sulfate d'ammoniaque.	0,5
Sulfate de potasse	0,4
Sulfate de chaux.	0,8
Phosphate de chaux ferrugineux . . .	0,5
Chlorure de potassium.	trace.
Sable	0,6
Eau.	8,0
	100,0

On le purifie notablement par la calcination. Le noir destiné à l'impression des tissus est souvent traité de la manière suivante : On le délaye avec un peu d'acide sulfurique étendu, puis on dessèche et on calcine de nouveau. Pour faire, avec le noir de fumée, du carbone tout à fait pur, on peut avoir recours à l'action du chlore au rouge.

Certaines matières organiques, telles que le camphre, donnent un produit particulièrement pur et brillant : les Chinois l'emploient, dit-on, à la fabrication de leur encre.

Le noir de fumée est un carbone très léger, très-finement divisé et qui, pour cette raison, est difficilement mouillé par l'eau, comme il arrive d'ailleurs avec beaucoup de substances, même solubles, quand elles sont réduites en poudre impalpable.

Son pouvoir émissif est considérable et égal à 100. Il est diamagnétique. (Holtz, *Pogg. Ann.*, CLI, p. 69.) Il possède des propriétés décolorantes faibles.

On l'emploie principalement à la fabrication des encres d'imprimerie, des couleurs à l'huile, de l'encre de Chine : il est aussi utilisé dans l'impression des tissus.

6. *Coke.* — Le coke est le produit de la calcination des charbons fossiles tels que la houille ou l'anthracite : on sait que cette opération s'effectue soit en meules, soit dans les cornues à gaz, pendant la préparation du gaz de l'éclairage. L'aspect du coke varie avec la nature des produits employés à sa préparation, et avec le procédé même de préparation. Les houilles grasses, comme celles de Newcastle, qui subissent par l'action de la chaleur une sorte de demi-fusion, laissent un coke un peu poreux et

boursouflé; les houilles maigres, et surtout l'anthracite, fournissent au contraire un produit conservant la forme du combustible dont il dérive.

Le coke des cornues à gaz est plus facilement combustible que celui des meules. Quand la température de calcination a été très élevée, le charbon résultant est plus dur et plus dense.

La houille fournit par la calcination de 65 à 75 pour 100 de coke.

Le coke renferme comme impuretés les matières minérales contenues dans la houille. En moyenne, il contient :

Carbone	91,3
Hydrogène	0,3
Oxygène, azote	2,1
Cendres	6,2

Certains charbons fossiles, qui contiennent beaucoup d'hydrogène et de matières volatiles, et qui pour cette raison sont très propres à la fabrication du gaz de l'éclairage, fournissent un coke exceptionnellement riche en cendres et pauvre en carbone : tel est le cas du *boghead*, dont le coke ne contient que 34 pour 100 de carbone, et laisse jusqu'à 66 pour 100 de cendres.

Le coke ordinaire retient en général de 2 à 3 pour 100 d'eau hygrométrique. Plongé dans l'eau, il absorbe jusqu'à 50 pour 100 de ce liquide, à la manière des charbons de bois poreux.

7. *Charbon de cornue.* — Les carbures d'hydrogène détruits sous l'influence de la chaleur, déposent un charbon qui dans certains cas est dur, brillant, et présente l'aspect métallique. Les gaz carbonés dégagés pendant la préparation du gaz de l'éclairage subissent une décomposition de ce genre. La partie supérieure des cornues à gaz se tapisse d'une couche de charbon qui finit par atteindre plusieurs centimètres d'épaisseur : c'est un carbone assez pur, dur, sonore, doué d'un certain éclat. Comme tous les charbons obtenus à haute température, il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Sa densité est égale à 2,356, et sa chaleur spécifique, à 0,209. Par certaines de ses propriétés, il se rapproche donc du graphite, dont il diffère d'ailleurs nettement sous d'autres rapports.

Dans l'arc électrique, il se transforme en graphite. Il brûle difficilement à l'air.

Le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse l'oxyde totalement, sans formation de produits insolubles (Berthelot). L'acide iodique anhydre l'attaque vers 180° (Ditte).

Rappelons que la synthèse de l'acétylène, par union directe du carbone et de l'hydrogène, a été réalisée au moyen de l'arc électrique jaillissant dans une atmosphère d'hydrogène, entre deux crayons de charbon de cornue (Berthelot) ; cette propriété n'est pas d'ailleurs spéciale à cette variété de carbone.

Le charbon de cornue a reçu deux applications intéressantes : en raison de sa dureté et de sa conductibilité électrique, il peut, mieux que toute autre espèce de charbon, servir d'électrode pour la production de la lumière voltaïque et former le pôle positif de la pile de Bunsen, dans laquelle il a remplacé avantageusement la lame de la platine de la pile de Grove. (Sur la conductibilité électrique du charbon

de cornue, voyez *Beetz, Ann. Phys. und Chem.* (2), t. XII, p. 65 ; *Siemens, ibid.*, t. LXX, p. 560.

8. Un charbon très dur et bon conducteur, susceptible de recevoir les mêmes applications que le charbon de cornue, peut être préparé par la calcination d'un mélange intime de coke et de houille ; la masse est ensuite plongée dans un sirop de sucre, puis de nouveau calcinée. Ce charbon peut être aisément scié et travaillé de diverses manières.

CHARBONS FOSSILES

Indépendamment du graphite et du diamant, on rencontre dans la nature diverses substances renfermant des quantités plus ou moins considérables de carbone, telles que l'anthracite, la houille, le lignite. L'étude de ces combustibles fossiles qui ne peuvent guère être désignés sous le titre de carbone, ne rentre pas directement dans notre sujet : nous n'en dirons que quelques mots ici, les détails sur la houille et ses applications devant trouver place dans une autre partie de cet ouvrage.

1. *Anthracite.* — L'anthracite se rencontre en couches plus ou moins épaisses dans les terrains antérieurs au terrain carbonifère, quelquefois en contact avec les roches éruptives : on la trouve en Dauphiné, sur divers points des Alpes, en Pensylvanie et au Massachusetts, en Bohême, en Silésie et en Saxe, enfin dans diverses régions de l'Angleterre. Comme la houille, l'anthracite paraît provenir de la décomposition de matières végétales.

L'anthracite est amorphe, noire, douée d'un certain reflet jaunâtre, quelquefois irisée. Sa densité varie de 1,3 à 1,75. Elle conduit bien l'électricité. Sa dureté est de 2 à 2,5. Cependant on a rencontré quelquefois des échantillons très durs, en nodules compacts, contenant de petits grains noirs capables de rayer le verre, qu'on a pu prendre pour une sorte de diamant noir. Ces nodules prennent un très beau poli. Leur densité, leur composition, la manière dont ils sont dissous par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, montrent qu'ils ne renferment point trace de diamant.

La teneur en carbone de l'anthracite est voisine de 90 pour 100, et peut descendre à 70 pour 100. Ce charbon, plus compact et plus dur que la houille, brûle aussi plus difficilement, et exige un fort tirage. Par la calcination, il dégage un peu d'humidité, sans fournir d'huiles volatiles.

2. *Houille.* — La houille est un carbone impur, provenant de la décomposition de matières végétales. Les gisements constituent, avec les roches arénacées, grès, schistes bitumineux qui l'accompagnent, le terrain appelé *carbonifère*, très répandu en Angleterre, en Belgique, dans le nord de la France, etc.

La houille est amorphe, d'une structure souvent feuilletée, et rappelant la texture du bois. Son éclat est variable, quelquefois terne, quelquefois brillant et métallique,

certaines espèces ont une teinte brune (*cannel-coal*). La densité est comprise entre 1,25 et 1,55, la dureté entre 2 et 2,5.

La houille peut subir une sorte de demi-fusion : c'est ce qui a lieu principalement avec les variétés renfermant un grand excès d'hydrogène.

La teneur en carbone varie de 75 à 95 pour 100. Rien ne prouve d'ailleurs que ce carbone de la houille y soit à l'état d'élément plus ou moins mélangé d'impuretés : il est au contraire plus vraisemblable de croire qu'il s'y trouve sous la forme d'une véritable combinaison organique complexe.

Les houilles portent différents noms, selon leurs qualités et les usages auxquels on les destine. Ainsi les houilles *grasses* contiennent environ 89 pour 100 de carbone et 5,35 d'hydrogène, leur densité est 1,31; les houilles *maréchales*, renfermant 85 pour 100 de carbone, ont pour densité 1,28 ; les houilles *à gaz*, 82 pour 100 de carbone, densité 1,25; les houilles *maigres*, 78 pour 100 de carbone, densité 1,25. On trouvera ailleurs la composition centésimale détaillée des diverses variétés de combustibles fossiles. Rappelons que l'analyse d'une houille peut s'effectuer rapidement par le procédé suivant : On en calcine 100 grammes environ, dans un creuset de platine entouré d'un creuset de terre. On porte la température au rouge pendant une demi-heure ; on a ainsi comme résidu le coke, et par différence le poids des matières volatiles : ce coke est lui-même brûlé au contact de l'air, on détermine ensuite le poids des cendres, dont l'analyse se fait par les méthodes ordinaires.

La houille brûle avec flamme au contact de l'air plus ou moins facilement, selon les proportions d'hydrogène et d'oxygène qu'elle renferme.

Chauffée en vase clos, elle perd 25 à 40 pour 100 de matières volatiles carbonées et de gaz ; les houilles les plus riches en carbone sont celles qui perdent le moins. Le dégagement de ces matières volatiles a lieu à des températures variables : ainsi le *boghead*, très riche en hydrogène, produit à une température assez basse un gaz très éclairant et très riche en carbures. La calcination de la houille fournit d'une part le gaz de l'éclairage, et les huiles lourdes ou légères qui ont reçu aujourd'hui de si nombreuses applications, et, d'autre part, comme résidu, le coke.

Chaleur de combustion de la houille. — MM. Scheurer-Kestner et Ch. Meunier ont publié d'intéressantes recherches sur la chaleur développée par la combustion de la houille (*Ann. de phys. et de chimie*, 4e série, t. XXI, p. 436; *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1869). Ces expériences ont été effectuées dans le calorimètre à combustions vives de Favre et Silbermann. La combustion de la houille présente certaines difficultés. MM. Scheurer-Kestner et Meunier insistent d'abord sur la nécessité de se procurer un échantillon moyen représentant réellement le combustible étudié. Ce point a une grande importance dans leurs essais, où la quantité de matière brûlée est faible. La houille brûle dans l'oxygène, difficilement si le courant est lent, et trop vite si l'on emploie une forte quantité d'oxygène pur; dans ce cas la chaleur produite met en liberté une partie des carbures de la houille qui s'échappent ou brûlent incomplètement : de bons résultats ont été obtenus avec un courant rapide d'oxygène renfermant 40 pour 100 d'azote; on a brûlé environ 1/2 gramme de matière. La combustion n'est jamais totale et il reste du coke non oxydé. Pour pouvoir évaluer les cendres et le coke

échappé à la combustion, la matière était placée dans une capsule de platine reliée par trois fils à un tube de platine s'adaptant par le haut au bouchon de la chambre à combustion, et conduisant l'oxygène au centre de la capsule par l'intermédiaire du chalumeau ordinaire de l'appareil.

L'allumage est déterminé par une parcelle de charbon de bois pesant 1 milligramme. Le gaz carbonique formé est dirigé dans un tube à potasse liquide, et à travers trois tubes à chaux sodée. La pesée de la capsule après l'expérience permet de connaître la somme des cendres et du coke non brûlé; en calcinant de nouveau à l'air, on a par une nouvelle pesée le poids des cendres seules.

Les chaleurs de combustion trouvées sont peut-être trop faibles d'une petite quantité, car un peu de houille peut n'avoir pas été brûlé, et rester mélangé au coke.

Il se produit toujours dans ces combustions une certaine dose d'oxyde de carbone (2 à 3 pour 100 du poids du carbone) ; on en tient compte en faisant passer les gaz dans un tube à oxyde de cuivre disposé à la suite des appareils absorbants, comme pour une combustion de matière organique. MM. Scheurer-Kestner et Meunier résument leurs expériences dans un tableau dont nous empruntons quelques chiffres, rapportés à 1 gramme de houille, défalcation faite du poids des cendres et de l'humidité.

	Chaleur de combustion	
	Observée.	Calculée.
	Cal.	Cal.
Houille de Ronchamp.............	9,163	8,866
—	9,117	8,407
Houille de Saarbruck.............	8,724	7,871
—	8,633	7,837
—	8,603	7,906
Houille de Blanzy.........	9,111	8,303
— du Creuzot...............	9,622	8,324

La seconde colonne renferme la chaleur de combustion calculée d'après les quantités relatives de carbone et d'hydrogène, mais en déduisant une quantité d'hydrogène équivalente à l'oxygène que renferme la houille. On voit donc que la chaleur de combustion observée est supérieure de 4 à 8 pour 100 à celle que donne le calcul d'après les éléments. C'est là un fait constant pour toutes les houilles étudiées; il en résulte ce fait intéressant que la houille serait un composé formé avec absorption de chaleur. L'influence de l'azote, si l'on admettait qu'il fût combiné dans la houille à l'état de combinaisons exothermiques telles que le cyanogène, ne suffit point pour expliquer l'excès observé dans la chaleur de combustion.

MM. Scheurer-Kestner et Meunier pensent, d'après ces résultats, que la composition élémentaire d'une houille n'est point une donnée suffisante pour apprécier sa valeur comme combustible. Toutefois on arrive à une approximation généralement assez précise en admettant que le carbone fixe dégagera $8^{\text{Cal}},70$ par gramme et

le carbone des hydrocarbures $8^{Cal},08$, ce qui revient à augmenter de 9 cal. pour 100 la chaleur de combustion du carbone contenue dans le coke.

Recherches sur la formation de la houille. — On doit à M. Fremy d'intéressantes recherches sur la formation des combustibles fossile (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 1048). Conduit à penser que la transformation houillère s'est produite sous la double influence de la chaleur et de la pression, M. Fremy a chauffé pendant de longues heures, en tubes scellés, entre 200 et 300 degrés, les tissus des végétaux d'une part, et de l'autre les substances qui les accompagnent dans l'organisation. Il a constaté que les tissus à base de cellulose et de vasculose, et ceux à base de cutose, deviennent, dans ces conditions, noirs, cassants, dégagent de l'eau, des acides, des gaz et des goudrons; cependant l'organisation première est conservée, la matière n'a pas subi de fusion et le résidu fixe ainsi obtenu n'a point de ressemblance avec la houille. Au contraire, les diverses substances produites par l'organisme, telles que les sucres, l'amidon, les gommes, la chlorophylle, fournissent des résultats tout opposés; ces matières laissent un résidu noir, brillant, souvent fondu, et absolument insoluble dans les dissolvants neutres, acides ou alcalins. Par la chaleur, ces résidus, que M. Fremy désigne sous le nom de *substances houillères*, se comportent en effet comme la houille, dégagent du gaz, des goudrons et laissent un coke dur comparable à celui de la houille. L'analyse confirme ces rapprochements :

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.
Houille du sucre	66,84	4,78	28,43
— de l'amidon . . .	68,48	4,68	26,84
— de la gomme. . .	78,78	5,00	16,22

Les acides ulmiques sont également transformés en substances houillères avec le concours de la chaleur et de la pression, que ces acides proviennent soit de la tourbe soit de la vasculose. L'acide saccharhumique conduit aux mêmes résultats. L'acide ulmique de la vasculose, remarquable par sa fusibilité, peut rendre compte de la production des houilles grasses et fusibles, si l'on admet, comme le pense M. Fremy, qu'il a pris naissance avant la transformation houillère finale.

En résumé, ces recherches montrent que les principaux corps contenus dans les cellules des végétaux, se changent dans les conditions indiquées en matières présentant la plus grande analogie avec la houille naturelle; que les acides ulmiques de la tourbe et les acides ulmiques préparés artificiellement subissent la même transformation; que les matières colorantes (chlorophylle), résineuses et grasses extraites des feuilles, se changent en corps se rapprochant des bitumes; enfin qu'il est logique d'admettre que les végétaux producteurs de la houille ont subi d'abord la *fermentation tourbeuse*, qui a détruit toute organisation végétale, et se sont ultérieurement transformés en houille aux dépens de la tourbe, sous la double influence de la chaleur et de la pression.

Gaz de la houille.— Les gaz renfermés dans la houille ont été l'objet d'une étude approfondie, de la part de E. von Meyer (*J. f. Prakt. Chem.* (2), V, 144 ; V, 407; VI, 309). Ces gaz peuvent être extraits en introduisant un poids connu de houille

dans une fiole entièrement remplie d'eau privée d'air. On fait bouillir et on recueille les gaz ainsi dégagés. Généralement la composition de ces produits rappelle celle des gaz qui se dégagent dans les mines, et consiste en acide carbonique, gaz des marais, oxygène et azote. Lorsque l'échantillon a longtemps subi le contact de l'air, la proportion de gaz extraite est plus faible. Pour la houille récemment recueillie, le volume atteint 25 cent. c. à 55 cent. c. par 100 grammes. Voici les chiffres fournis par quelques-unes des analyses :

	CO^2	O	Az.	C^2H^4.
1	2,42	2,51	23,17	71,9
2	4,02	0,62	50,36	45,0
3	0,6	Traces.	48,0	51,4
4	7,5	2,59	89,91	»
5	11,12	2,88	78,6	7,4
6	1,30	1,60	66,85	30,25

La diminution résultant de l'exposition à l'air porte principalement sur le gaz des marais. Une élévation de température de 30° détermine aussi la disparition presque totale du gaz des marais, probablement à cause de la grande diffusibilité de ce gaz.

Les houilles riches en sulfure de fer produisent des gaz exempts de gaz des marais, et contenant au contraire beaucoup d'acide carbonique.

Ces résultats ont été observés sur des charbons allemands (Zwickau, Westphalie). Certaines houilles anglaises (Durham) renferment une bien plus grande quantité de gaz, jusqu'à 238 cent. c. pour 100 grammes. En admettant la densité 1,3, on voit que ces variétés contiendraient environ 3 fois leur volume de gaz.

3. *Lignite.* — Citons encore, parmi les matières naturelles riches en carbone, le lignite, minéral noir, analogue à la houille, quelquefois fibreux, et conservant les caractères, la structure et le tissu du bois qui lui a donné naissance. Les débris végétaux fossiles qui l'accompagnent appartiennent à des plantes dicotylédones. Les terrains où il se rencontre sont postérieurs au terrain houiller; c'est un charbon fossile de formation plus récente que la houille.

La couleur du lignite est d'un noir foncé brillant, quelquefois brune. La dureté est comprise entre 1 et 2 ; la densité est 1,2 environ. Il existe une variété très dure et compacte, douée d'un vif éclat métallique, appelée *jayet*, dont a fait usage comme objet d'ornement. La *terre d'ombre*, employée comme couleur, est un lignite léger, terreux, ne contenant que peu de carbone (37 pour 100). Certains lignites renferment de la pyrite et de l'argile; ils sont utilisés pour la fabrication du sulfate de fer et du sulfate d'alumine.

La composition du lignite est assez variable : de 55 à 75 pour 100 de carbone, de 2,5 à 5,5 d'hydrogène, de 19 à 30 d'oxygène et d'azote, et 1 à 5,5 de cendres; quelquefois le poids des cendres s'élève à 15 et 20 pour 100 (lignites des Bouches-du-Rhône et des Basses-Alpes). Il est en outre hygroscopique et peut retenir jusqu'à 20 pour 100 d'eau.

Il s'enflamme aisément, brûle avec production de fumée noire, en perdant de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des matières bitumineuses, et laisse pour résidu un coke brillant.

La chaleur de combustion du lignite, étudiée par MM. Scheurer-Kestner et Meunier, a fourni les chiffres suivants :

	Ch. de combustion.	Ch. de combustion calculée d'après le carbone et l'hydrogène.
	Cal.	Cal.
Lignite de Fadeau................	6,483	7,270
— de Manosque...	7,363	7,551
— dur de Manosque...........	6,921	7,006
— de Bohême...............	7,924	8,999
— de Bohême (bois fossile)......	6,358	6,979
— — — ...	6,311	7,010

Ce tableau met en évidence ce fait intéressant, que dans les lignites, contrairement à ce qui arrive avec la houille, la chaleur de combustion observée est moindre que la chaleur de combustion calculée d'après les quantités de chaleur qui seraient dégagées par les proportions de carbone et d'hydrogène contenus : la valeur comme combustible d'un lignite ne peut être déduite de son analyse quantitative : c'est ce qui arrive aussi, comme nous l'avons dit, pour la houille.

Le gaz qui se dégage dans les mines de lignite consiste principalement en acide carbonique ; on n'y trouve point de gaz des marais (Kolb et Litowitsch, *J. f. pr. Chem.* (2), VI, 79). L'analyse du gaz contenu dans le lignite de Bohême conduit aux nombres qui suivent :

	CO^2	CO.	Az.	O.
1	89,66	1,80	8,03	0,51
2	82,40	3,00	14,15	0,45

Le lignite de Tranthal, fondu avec trois fois son poids de potasse, fournit un sublimé de pyrocatéchine (Schinnerer et Morawski, *Deutsch. Chem. Ges.*, V, p. 185). Cette réaction ne se produit pas quand la matière a été préalablement épuisée par l'éther. Les lignites d'ancienne formation, qui n'ont pas conservé la structure du bois, ne présentent pas cette réaction.

PROPRIÉTÉS DU CARBONE

En raison de la multiplicité des formes que peut revêtir l'élément carbone plus ou moins condensé, nous avons dû indiquer, chemin faisant, les propriétés caractéristiques de chacune des variétés étudiées. Nous allons maintenant reprendre d'une manière générale l'étude des plus importantes de ces propriétés.

§ 1. CHALEUR SPÉCIFIQUE DU CARBONE.

1. — La chaleur spécifique du carbone sous ses divers états a été l'objet de nombreuses recherches; ce corps est en effet spécialement intéressant, par les variations rapides de sa chaleur spécifique avec la température; si l'on mesure cette donnée à la température ordinaire, on constate que le carbone, ainsi que le bore et le silicium, est en contradiction formelle avec la loi de Dulong, d'après laquelle le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple solide par le poids atomique est un nombre à peu près constant voisin de 6.

Nous résumons dans le tableau suivant les recherches effectuées selon les méthodes connues, par Regnault, par Wullner et Bettendorff, par Kopp et par de La Rive et Marcet; nous décrirons plus longuement les travaux récents de M. Weber.

	Chaleur spécifique du charbon.			
	Regnault [1] de +15° à +100°	Wüllner [2] et Bettendorff de 24° à 70°	Kopp [3] de 21° à 52°	De la Rive [4] et Marcet de 6° à 15°
Charbon de bois	0,2415	»	»	0,1650
Charbon de cornue	0,2004	0,1960	0,185	»
Graphite naturel	0,1977	0,1881	0,174	»
Graphite des Hauts-Fourneaux	0,1970	0,1861	0,166	»
Diamant	0,1469	0,1429	»	0,1192

L'inspection de ce tableau montre nettement que ces chaleurs spécifiques varient avec la température beaucoup plus rapidement que celles de la plupart des autres corps solides et qu'elles font exception à la loi de Dulong, même si l'on ne considère celle-ci que comme exprimant une relation grossière entre le poids atomique des corps et leur chaleur spécifique. L'examen de ces variations a fait penser que peut-être, à une température suffisamment élevée, la chaleur spécifique du carbone,

1. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. I, p. 204, et t. LXIII, p. 1.
2. Ann. de Poggend., t. CXXXIII, p. 293.
3. Lieb. Ann., 3e supp. 1864-65.
4. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. II, p. 121.

comme celle du silicium et du bore, deviendrait constante, ou tout au moins ne subirait plus que des variations faibles du même ordre que celles des métaux. C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que M. Weber a entrepris une série de recherches au sujet desquelles nous allons entrer dans quelques détails. (*Pogg. Ann.*, t. CXLVII, p. 311; *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. VII, p. 158.)

2. — Aux températures inférieures à 500°, M. Weber s'est servi du calorimètre à glace de Bunsen[1]. Au-dessous de 0° les températures ont été données par un thermomètre à air, au-dessus de 0° par un thermomètre à mercure. Les corps renfermés dans un double tube de verre ont été refroidis dans l'acide carbonique solide, ou dans un mélange de glace et de sel, ou chauffés jusqu'à 500° au bain d'huile. Pour les températures inférieures à 0° l'eau était remplacée par de l'alcool, dans le calorimètre à glace.

Au-dessus de 500°, M. Weber, renonçant à l'emploi du thermomètre, détermine la température par l'immersion, dans un poids d'eau connu d'un poids connu de platine, chauffé exactement dans les mêmes conditions que la substance étudiée : il emploie pour calculer la quantité de chaleur absorbée par le platine de 0° jusqu'à t° la formule de Pouillet :

$$Q = 0{,}03237\,t + 0{,}0000041\,t^2 \text{ (1)}.$$

Les deux corps, platine (32gr) et charbon, étant chauffés ensemble dans deux tubes de platine, sont versés à un moment donné dans l'eau de deux calorimètres aussi semblables que possible : M représentant la masse en eau du calorimètre plein, etc., t la température initiale, θ la température finale, P le poids du corps, T la température à laquelle on l'a chauffé, la chaleur spécifique est donnée par la formule :

$$M\,(\theta\text{-}t) = Pc\,(T\text{-}\theta),$$

tandis que l'autre calorimètre permet de déterminer la température d'après l'équation :

$$M'\,(\theta\text{-}t') = P'\,[0{,}03237\,(T\text{-}\theta') + 0{,}0000041\,(T^2\text{-}\theta'^2)].$$

La quantité Q, c'est-à-dire la chaleur dégagée par 1 gramme de substance refroidie de T à θ, étant divisée par $T - \theta$, donne la chaleur spécifique moyenne entre ces limites, tandis que la chaleur spécifique vraie est représentée par la dérivée $\frac{dQ}{dT}$. Observons d'ailleurs que si les quantités Q, Q', Q'', ... correspondent à des quantités de chaleur cédées par un gramme de substance refroidie de T, T', T'' .... à θ, T, T', T'' étant des températures voisines les unes des autres, les chaleurs spécifiques vraies aux températures moyennes

$$\frac{T + T'}{2},\ \frac{T' + T''}{2}$$

1. Il détermine la valeur de la calorie en y mettant un morceau de spath, dont il a mesuré d'avance la chaleur spécifique.

2. Il y a peut-être lieu de faire sur ce point quelques restrictions.

pourront être représentées par

$$\frac{Q'-Q}{T'-T}, \frac{Q''-Q}{T''-T'}, \text{etc.}$$

Ce sont ces résultats que contient le tableau suivant, relatif à la chaleur spécifique du diamant, mesurée sur des poids de matière compris entre 3 ou 4 grammes.

	Température finale. Θ	Température initiale T.	Q pour 1 gr.	Chaleur spécifique moyenne $\frac{Q}{T-\theta}$	$\frac{T+T'}{2}$	Chaleur spécifique. $C=\frac{Q'-Q}{T'-T}$
1	0°	— 79°,7	— 5,736	0,0720	— 50°5	0,0635
2	0	— 21,2	— 2,024	0,0953	— 10,6	0,0955
3	0	+ 21,4	+ 2,414	0,1128	+ 10.7	0,1128
4	0	45,35	5,568	0,1228	+ 33,4	0,1318
5	0	71,2	9,529	0,1339	58,3	0,1532
6	0	99,8	14,576	0,1461	85,5	0,1765
7	0	180,2	32,41	0,1799	140,0	0,2218
8	0	232,0	46,57	0,2006	206,1	0,2733
9	0	282,0	61,70	0,2187	247,0	0,3026
10	22,5 22,5	510,2 528,5	147,2 152,6	0,3021 0,3016	606,7	0,4408
11	22,5 22,5	686,5 702,0	224,4 229,6	0.3380 0,3374	806,5	0,4489
12	22,5 22,5	914,8 922,8	326,1 329,4	0,3655 0,3658	985,0	0,4589
13	22,5 22,5	1043,5 1058,9	384,4 392,7	0,3769 0,3787	»	»

Voici maintenant les chaleurs spécifiques $\left(c=\frac{Q'-Q}{T'-T}\right)$ du graphite à diverses températures indiquées par les mêmes numéros d'expériences que dans le tableau précédent :

1	0,1158
2	0,1437
3	0,1604
	. . . .
5	0,1990
	. . . .
7	0,2542
8	0,2966
9	0,3250
10	0,4454
11	0,4539
12	0,4670.

Ces chiffres se trouvent résumés dans les deux courbes ci-dessous, où les abscisses représentent les températures, et les ordonnées les chaleurs spécifiques (fig. 21).

Entre 0 et t la chaleur spécifique moyenne du diamant peut être représentée par la formule

$$C_{0^\circ - t} = 0,0947 + 0,000497\,t - 0,00000012\,t^2$$

dont il est facile de tirer la chaleur spécifique vraie.

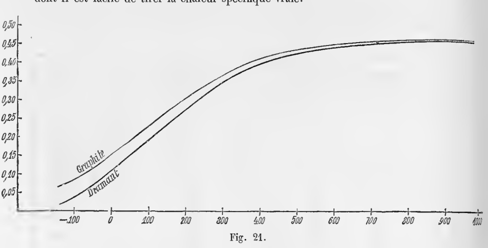


Fig. 21.

Ainsi la chaleur spécifique du diamant augmente très rapidement avec la température, mais à partir de 600° jusqu'à 1000°, ces variations deviennent beaucoup plus faibles. Il en est de même pour le graphite, dont la chaleur spécifique est plus grande que celle du diamant aux températures basses, et se confond presque avec celle-ci aux températures élevées : rappelons à ce propos que le diamant se transforme en graphite à haute température.

La chaleur spécifique de ces deux variétés de charbon, prise au point où elle devient sensiblement constante, ne fait plus d'exception notable à la loi approchée de Dulong. En multipliant par le poids atomique, on trouve en effet 5,5 à 5,6.

M. Weber a mesuré également les chaleurs spécifiques du carbone amorphe. Le charbon de bois purifié lui a donné des résultats notablement plus faibles que ceux de Regnault.

Températures.	Charbon de bois.
22°	c = 0,1655
99°	0,1935
225°	0,2385.

La différence entre ces nombres et ceux de Regnault peut être attribuée à la chaleur dégagée, dans les expériences de Regnault, par l'absorption de l'eau du calorimètre dans les pores du charbon, absorption que M. Weber a évitée en enfermant la substance dans un tube de verre.

Le même auteur a expliqué, par des expériences analogues, les anomalies que présentent les chaleurs spécifiques du bore et du silicium.

3. — M. Dewar (*Phil. mag.* (4), XLIV, p. 461) s'est également occupé de la chaleur spécifique du carbone à hautes températures. Les diverses variétés (charbon de cornue, diamant, graphite, charbon de bois) ont été chauffées dans un bain de

vapeur de zinc (température évaluée à 1040°) et plongées dans le calorimètre à eau. La ehaleur spécifique moyenne ainsi trouvée atteint 0,52. D'autre part, ce savant a opéré en chauffant le charbon dans un bloc de chaux au moyen de flammes oxyhydriques à des températures *évaluées* à 2100°. La chaleur spécifique moyenne est alors de 0,42, et la chaleur spécifique vraie devient voisine de 0,5 : ce qui coneorde avec les expérienees déerites ei-dessus.

§ 2. CHALEUR DE COMBUSTION DU CARBONE.

1.— Plusieurs expérimentateur sont mesuré la ehaleur dégagée dans la combustion du carbone, c'est-à-dire dans la formation de l'acide carbonique gazeux à partir des éléments. Nous verrons qu'en réalité la détermiuation expérimentale de cette donnée nécessite aussi la connaissance de la chaleur de formation de l'oxyde de carbone, qui accompagne toujours l'acide earbonique dans les eombustions du carbone.

D'après les anciennes expériences faites à l'aide du calorimètre à glace par Lavoisier et Laplace, la combustion de 1 gramme de carbone dégagerait $7^{Cal},22$. Despretz a admis le chiffre $7^{Cal},815$, qui devient $7^{Cal},91$ en tenant compte de l'erreur commise sur la eomposition de l'acide carbonique mal connue à cette époque. Les recherehes calorimétriques faites par Dulong vers la fin de sa vie, recherches dont nous ignorons les détails, l'avaient conduit à proposer le nombre $7^{Cal},50$.

Nous parlerons ici surtout des expériences de Favre et Silbermann, effectuées dans le calorimètre à combustion vive qu'ils ont imaginé. La connaissance exacte de cette chaleur de combustion a une importance considérable en thermochimie.

Favre et Silbermann ont d'abord observé que, dans les eireonstanees où l'on est obligé de se placer, il est impossible d'éviter la formation d'une certaine dose d'oxyde de carbone : il fallait done, d'uue part, en déterminer la proportion, et d'autre part connaître avant tout la chaleur dégagée par la transformation de l'oxyde de carbone en aeide earbonique.

2. *Combustion de l'oxyde de carbone.* — Nous n'avons pas à déerire iei l'appareil bien connu des combustions vives. Favre et Silbermann n'ont pas réussi à brûler l'oxyde de carbone pur dans leur chambre à combustion. La flamme est en effet instable, s'éteint pour les moindres variations de pression dans les appareils. Ils ont, en conséquence, mélangé ee gaz avec le tiers de son volume d'hydrogène, ainsi que l'avait déjà fait Dulong. La composition du mélange gazeux était déterminée par analyse à l'aide de l'oxyde de cuivre. La quantité de matière brûlée était connue par la pesée de tubes à boules, et de tubes en U à potasse : on retranchait du nombre observé la quantité de ehaleur correspondant à la eombustion de l'hydrogène qu'on avait mélangé à l'oxyde de carbone.

Ce mode de procéder a l'inconvénient d'accumuler les erreurs, la chaleur de combustion de l'hydrogène n'étant pas connue avec une précision aussi grande qu'on le croit généralement : il vaut mieux tâcher de brûler l'oxyde de carbone seul; les difficultés du réglage de la flamme sont en effet évitées facilement quand on peut voir cette flamme et surveiller ses oscillations; c'est ce qu'il est facile de faire à l'aide des chambres à combustion en verre, imaginées par M. Berthelot (fig. 22) :

Le gaz oxyde de carbone arrive par le tube central muni d'un bec de platine, l'oxygène par le tube enveloppant : on allume au dehors de la chambre lorsque la correction de réchauffement ou de refroidissement est étudiée. Les tubes absorbants ne doivent pas offrir une pression trop forte, sans quoi la flamme

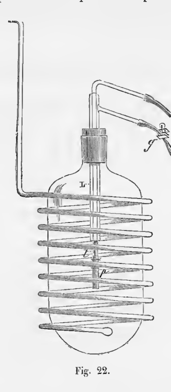


Fig. 22.

s'éteint : un tour de main commode, dans tous les cas du même genre, consiste à laisser au gaz débité par le gazomètre une certaine pression et à placer la pince ou le robinet de réglage tout près de l'entrée de la chambre à combustion : on amortit ainsi presque entièrement les oscillations dans les flammes. Grâce à ces précautions la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone a pu être déterminée très exactement, et c'est, parmi les données thermochimiques importantes, une des mieux connues.

Les nombres trouvés par différents auteurs, rapportés à la réaction

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4, \text{ sont :}$$

D'après	Dulong	$75^{Cal},75$
	Favre et Silberman	67 ,28
	Grassi	66 ,02
	Andrews	68 ,07
	Thomsen	68 ,08

La moyenne de ces nombres est $68^{Cal},2$.

Le chiffre définitivement adopté d'après les dernières expériences de M. Berthelot (*Ann. de chim. et de phys.*, 5ᵉ série, t. XIII, p. 12) est aussi 68^{Cal},2.

3. — Revenons maintenant à la combustion des différentes espèces de carbone. Cette combustion a été effectuée par Favre et Silbermann, en plaçant le charbon dans un cylindre de platine mince, suspendu au couvercle de la chambre : ce cylindre est percé de trous par le fond. On peut également se servir de la chambre à combustion en verre de M. Berthelot, disposée comme l'indique la figure 23.

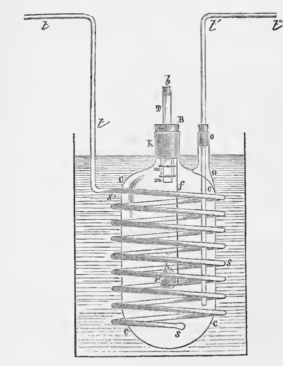


Fig. 23.

De toute façon il est nécessaire de disposer à la suite des appareils absorbants un tube à oxyde de cuivre installé comme pour une analyse organique. La somme du carbone recueilli à l'état d'acide carbonique par les deux systèmes d'appareils doit représenter exactement le poids du carbone disparu dans le cylindre pesé avant et après.

Le charbon de bois très soigneusement purifié (il est indispensable d'éliminer toute trace d'hydrogène) a donné des résultats très concordants, qui conduisent aux chiffres suivants :

	Q. pour 1^{gr} de charbon.
1	8,074
2	8,081
3	8,093
4	8,064
5	8,095
6	8,065
7	8,093
moyenne	8,080.

La transformation d'un équivalent de carbone amorphe en acide carbonique gazeux est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur de

$$48^{Cal},5.$$

La combustion des charbons peu combustibles, tels que diamant, charbon de cornue, graphite naturel et artificiel, charbon de sucre, présente des difficultés spéciales. Dans quelques cas il a été nécessaire de les mélanger avec du charbon de bois dont la chaleur de combustion était défalquée du résultat total. Généralement ces charbons ne brûlaient pas totalement ; une pesée indiquait le poids réel de matière oxydée.

Charbon de sucre. Ce carbone a été de tous le plus difficilement combustible : 1 gramme a dégagé $8^{C},040$ (avec charbon de bois).

Charbon de cornue. Brûle aisément sans le concours du charbon de bois : $8^{c},047$.

Graphite des hauts fourneaux, $7^{c},787$ et 7,757 (avec charbon de bois).

Graphite naturel de Ceylan, 7,811 et 7,781.

Diamant (avec charbon de bois), 7,77 et 7,87.

Ces expériences nous apprennent que la chaleur de combustion des carbones cristallisés est notablement plus forte que celle du carbone amorphe. C'est là le fait important à signaler : les différences entre les chiffres relatifs aux diverses variétés des deux grandes espèces de carbone peuvent être considérées comme de l'ordre des erreurs d'expériences. On a donc en définitive les deux réactions suivantes :

$$\text{C amorphe} + O^2 \text{ gaz} = CO^2 \text{ gaz dégage} + 48^{Cal},5,$$
$$\text{C diamant} + O^2 \text{ gaz} = CO^2 \text{ gaz dégage} + 47^{Cal}.$$

La différence entre ces deux nombres mesure la quantité de chaleur dégagée dans la transformation du carbone diamant en carbone amorphe.

4. — Remarquons, pour n'avoir plus à revenir sur ce sujet, que ces données permettent de calculer aussi la chaleur de formation de l'oxyde de carbone : il est en effet évident que cette quantité est représentée par la différence entre la chaleur de formation de l'acide carbonique et la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone : d'où

$$\text{C amorphe} + \text{O gaz} = \text{CO gaz dégage } 14^{Cal},4,$$
$$\text{C diamant} + \text{O} = \text{CO} \ldots\ldots 12,9.$$

§ 3. SPECTRE DU CARBONE.

1. — L'étude spectrale du carbone a donné lieu à un très grand nombre de travaux dont il est assez difficile aujourd'hui de donner le résumé. Le mot « spectre du carbone » ne présente pas en effet à l'esprit une idée nette, car ce spectre a toujours été observé dans des circonstances où l'on n'est pas sûr que le carbone soit le seul corps lumineux. Les spectres des corps carbonés varient entre eux et varient aussi selon la méthode employée pour les éclairer; il faut donc entendre par le mot spectre du carbone la partie commune des diverses apparences observées avec les divers composés du carbone.

Swan (*Edinburgh Phil. Trans.*, t. XXI, p. 411) a examiné en 1856 le spectre de la lumière obtenu dans la flamme du bec Bunsen et de divers hydrocarbures : il s'est attaché surtout à la description de 4 lignes bleues, observées dans la flamme pâle du gaz d'éclairage. Attfield (*Phil. Trans.*, 1862, p. 221) a continué ces observations et décrit un nombre plus considérable de lignes qu'il considère comme appartenant en propre à la vapeur de carbone.

Plucker et Hittorf ont étudié le spectre de divers composés carbonés éclairés dans des tubes de Geissler, et ont observé de très importantes différences selon la nature chimique de la substance carbonée employée : ils font remarquer que le spectre du cyanogène reproduit les lignes existant dans les spectres de tous les autres composés carbonés.

Morren (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IV, p. 305) a confirmé les vues d'Attfield au sujet du spectre réel du carbone, mais les dessins qu'il a donnés sont notablement différents : d'après cet auteur, le meilleur procédé pour observer le spectre du carbone consiste à faire brûler du cyanogène dans l'oxygène : il se produit une lumière blanc-verdâtre, qui donne un spectre d'un grand éclat. Le spectre propre du cyanogène y est très effacé et celui de l'azote disparaît complètement. On y observe des centaines de lignes noires très rapprochées. Avec le sulfure de carbone, les résultats sont les mêmes, mais avec quelques complications. Morren a donné un dessin approfondi du spectre obtenu avec l'étincelle éclatant dans le cyanogène. Il se produit dans ces circonstances un dépôt de charbon qui n'empêche pas l'observation : Ce spectre comprend, dans le rouge, 2 bandes, dans l'orangé 4, dans le jaune 2, dans le vert 8; puis vient un large espace obscur; enfin, dans le bleu, 7 bandes, et dans le violet, 7.

D'après Lielegg (*Phil. Mag.*, XXXVII, 208), la combustion du gaz d'éclairage et celle de l'éthylène donnent naissance à des spectres semblables ; le dernier est seulement un peu plus développé vers le violet. La flamme de l'alcool, celle d'une bougie fournissent des résultats du même genre. L'oxyde de carbone et le cyanogène donnent des spectres tout différents : Lielegg conclut de ses recherches que l'on ne peut regarder les expériences faites en brûlant ces différents corps comme susceptibles de définir le spectre réel du carbone lui-même. Dans les tubes de Geissler, au contraire, on obtiendrait, d'après lui, le véritable spectre du carbone superposé à celui de l'hydrogène, si l'on emploie des carbures, à celui de l'oxygène s'il s'agit de l'oxyde de carbone.

Enfin, d'après Angström, les raies véritables du carbone sont les suivantes, obtenues, en même temps que les raies de l'oxygène, par l'action de l'étincelle éclatant dans l'acide carbonique :

λ
658,5
657,7
564,6
514,4
426,6

D'après le même auteur, les bandes ombrées attribuées par Morren et Attfield au carbone, sont propres à l'acétylène : ces bandes correspondent aux longueurs d'ondes suivantes :

618,7
611,9
605,6
565,5
558,5
555,8
516,4
512,8
509,8
475,6
471,4
431,1

2. — Ce spectre spécial de l'acétylène a été étudié par MM. Berthelot et Richard (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XVIII, p. 192). Il est nécessaire de diluer l'acétylène dans un grand excès d'hydrogène (de 5,5 à 1,7 pour 100 d'acétylène), de manière à empêcher la précipitation du charbon sur le parcours de l'étincelle. Un tel mélange gazeux présente le spectre de l'hydrogène, celui du carbone et une multitude de bandes étroites et brillantes, séparées par de fines lignes noires, placées entre le jaune et le vert : ces raies sont regardées comme caractéristiques de l'acétylène ; elles n'apparaissent que sous une pression faible. On les produit également avec le mélange d'hydrogène et de vapeur de benzine, mélange dans lequel l'étincelle, en effet, met en liberté de l'acétylène. Au contraire elles ne se forment point avec l'oxyde de carbone pur, ni avec l'oxyde de carbone mêlé d'hydrogène.

M. Salet (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVIII, p. 60) a toujours observé avec les carbures d'hydrogène le spectre de l'acétylène, et avec le cyanogène le spectre de l'azote. Les composés carbonés sont d'ailleurs dans l'analyse spectrale une source d'erreurs fréquentes : c'est ainsi que dans les tubes de Geissler, les moindres traces de matières organiques peuvent donner lieu accidentellement à la production des bandes qu'Angström attribue à l'oxyde de carbone (560,9 ; 519,6 ; 485,4 ; 451).

3. — On voit que, pour ce qui concerne le carbone, les résultats de l'analyse spectrale sont assez douteux et contradictoires. Quoi qu'il en soit, les spectres que l'on a représentés, sont composés de bandes sillonnées de nombreuses lignes noires, et offrent les caractères des spectres primaires. Remarquons, à ce propos, avec M. Salet (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 60), qu'un corps aussi peu volatil que le charbon doit donner à la température élevée produite sur le passage de l'étincelle un spectre du même genre que ceux que nous présentent à des températures moins hautes les corps de volatilité moyenne. De plus, les atomes de carbone pouvant se grouper avec facilité, il n'y a rien de surprenant à ce que les substances formées par la réunion de ces atomes produisent un spectre de même apparence que ceux des corps composés.

4. — Le spectre de la flamme du convertisseur Bessemer a été étudié par Roscoë (*Proceed. of the Manchester literary and philosophical Society*), qui a cru y reconnaître les raies propres du carbone, puis par Lielegg (*loc. cit.*); on a même utilisé industriellement le spectroscope pour suivre les progrès de la décarburation de l'acier. Ces observations ont été singulièrement contredites par M. Watts (*Phil. Mag.*, (4), XLV, p. 81), d'après lequel les lignes observées seraient dues au manganèse et non au carbone : Les spectres obtenus en chauffant dans la flamme oxyhydrique divers composés manganiques, chlorure, pyrolusite, etc., coïncideraient exactement avec celui qu'on obtient à l'aide de la flamme de Bessemer. Toutefois ces résultats paraissent étranges si l'on se rappelle que ce spectre cesse de se produire au moment même où tout le carbone est brûlé.

5. — L'analyse spectrale de la comète *b* 1881 a donné lieu tout récemment à d'intéressantes études. M. Huggins (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 26) a photographié ce spectre et y décrit deux raies très brillantes correspondant au commencement d'un groupe de raies brillantes qui se trouve dans les spectres des composés du carbone, et un autre groupe d'un éclat plus faible. D'après MM. Liveing et Dewar, l'ensemble de ces lignes caractérise le cyanogène. M. Thollon (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 1481) a observé dans le spectre de la nébulosité entourant le noyau 3 bandes se détachant sur un fond continu, dont les positions, mesurées avec soin, coïncident presque absolument avec le spectre fourni par la flamme bleue de l'alcool, à l'exception d'une bande violette que ne fournit pas la comète.

Il faut donc admettre dans la matière de cette comète la présence du carbone, de l'hydrogène et de l'azote : ces observations, d'après M. Berthelot (*Comptes rendus*, t. XLIII, p. 27), semblent rendre vraisemblable l'origine électrique de la lumière des comètes, les spectres de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique caractérisant en effet l'illumination électrique d'un gaz contenant du carbone, de l'azote et de l'hydrogène, libres ou combinés.

§ 4. ABSORPTION DES GAZ PAR LE CARBONE.

1. — Le charbon jouit de la propriété d'absorber les gaz, sans former avec eux de combinaison proprement dite. Cette propriété découverte par Fontana, constatée

par Rouppe, Morenzo et Noorden, a été étudiée par de Saussure, dont les recherches ont montré que parmi les diverses espèces de charbon, les plus poreuses, telles que le charbon de bois, absorbent les quantités les plus considérables de gaz. (*Bibliot. Brit.*, t. XLIX, t. L. 1812.) Pour éliminer d'abord l'air naturellement occlus dans le charbon, de Saussure portait celui-ci à l'ignition, et l'éteignait sous le mercure. Il a rangé les divers gaz dans l'ordre suivant, les premiers étant les plus facilement absorbés : ammoniaque, acide chlorhydrique, acide sulfureux, acide sulfhydrique, protoxyde d'azote, acide carbonique, éthylène, oxyde de carbone, oxygène, azote, hydrogène. Nous ne citons pas les résultats numériques : d'après les recherches récentes, les absorptions observées par de Saussure sont beaucoup trop faibles.

Les gaz absorbés se dégagent lorsque le charbon est soumis à l'action du vide. Les charbons humides perdent en grande partie leurs propriétés absorbantes. De même un charbon saturé de gaz en laisse échapper une partie lorsqu'on le traite par l'eau.

Mitscherlich (*Comptes rendus de l'Ac. de Berlin*, 1841 ; *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VII, p. 18) a été conduit à admettre que le charbon peut condenser certains gaz en telle proportion que ces gaz doivent prendre en partie l'état liquide : il a observé en effet, sur un échantillon de charbon de bois, pesé d'abord à sec, puis après ébullition sous l'eau, que l'espace dans lequel l'eau avait pénétré, et dans lequel les gaz pouvaient pénétrer par conséquent après l'expulsion de l'eau, représentait les 5/8 du volume total du charbon : admettant les chiffres de de Saussure, d'après lequel le charbon de bois absorbe 35 fois son volume d'acide carbonique ; il en conclut que ce gaz est amené après l'absorption à occuper un volume représentant les 5/8 du volume du charbon, et 66 fois plus petit que le volume du gaz carbonique lui-même. L'acide carbonique se liquéfiant vers 35 atmosphères, à la température ordinaire, 1/3 environ du gaz condensé a dû prendre l'état liquide dans les pores du charbon. Mitscherlich va plus loin, et d'après des considérations tirées de la mesure du diamètre des cellules dans le charbon, il arrive à calculer approximativement l'épaisseur de la couche liquide ainsi condensée. Ces conclusions sont confirmées par les expériences thermiques de Favre, sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

2. — Hunter a publié un travail étendu sur le pouvoir absorbant du charbon pour les gaz (*Phil. mag.* (4), XXV, 363; XXIX, 166, et *Chem. Soc. J.* (2), III, 285; V, 160; VI, 186; VIII, 73).

Il trouve que le charbon de noix de coco est le plus efficace de tous. Le tableau suivant indique les volumes de gaz à 0° et 760^{mm} absorbés par 1 volume (?) de charbon éteint sous le mercure.

Ammoniaque.	171,7
Cyanogène.	107,5
Bioxyde d'azote.	86,3
Chlorure de méthyle.	76,4
Oxyde de méthyle.	76,2
Éthylène.	74,7
Protoxyde d'azote.	70,5

Phosphure d'hydrogène.	69,1
Acide carbonique.	67,7
Oxyde de carbone.	21,2
Oxygène.	17,9

Dans le cas de l'oxygène, les expériences sont peu concordantes.

Ces nombres sont presque deux fois plus forts que ceux de de Saussure.

D'après M. Smith, les proportions de gaz que peut absorber une même quantité de charbon sont, en prenant l'hydrogène comme unité :

	En volumes	En poids
Hydrogène.	1,00.	1,00
Oxygène.	7,99.	128,00
Oxyde de carbone.	6,03.	»
Acide carbonique	22,05.	968,50
Azote	4,27.	65,00

M. Joulin a trouvé que le charbon de bois condense l'hydrogène, l'oxygène et l'azote secs en quantités sensiblement proportionnelles à la pression : ce qui rapproche cette condensation des phénomènes de simple dissolution des gaz dans les liquides. Pour une même pression, les quantités condensées varient à peu près proportionnellement à la variation de température en signe contraire : un gramme de charbon absorbe très rapidement :

A 0°, sous la pression de 1800 millimètres :	Oxygène	26cc,3
	Azote.	24 ,3
	Hydrogène	12 ,0
A 0°, sous la pression de 430 millimètres :	Azote.	2 ,7
	Hydrogène	1 ,5

Avec l'acide carbonique, les quantités condensées croissent plus vite que proportionnellement à la pression, jusqu'à 300 millimètres environ : au delà de cette pression, la proportionnalité s'établit. Un gramme de charbon absorbe à 0°:

Sous la pression 1700 millimètres : 60cc d'acide carbonique
Sous la pression 300 millimètres : 25cc d'acide carbonique

Sous une même pression, entre 0° et 100°, l'acide carbonique condensé décroît d'abord plus vite que proportionnellement à l'élévation de température, puis devient sensiblement proportionnel à l'élévation de température.

La condensation d'un mélange de gaz s'opère plus lentement que celle des gaz isolés. Les quantités condensées sont dans un rapport différent de celui des quantités qui seraient condensées en supposant chaque gaz seul, et à la pression qu'il a dans le mélange.

Hunter a opéré également sur des vapeurs; les divers liquides étaient introduits dans des éprouvettes pleines de mercure, chauffées à l'aide d'une vapeur convenable (alcool amylique, essence de térébenthine) ou d'un bain de paraffine. On notait la température et la pression avant l'introduction du charbon, et lorsque l'absorption était terminée ; cette absorption est plus rapide avec les vapeurs qu'avec

les gaz permanents. Voici quelques-uns des résultats observés sur le charbon de coco.

	Vol. absorbés par 1 vol. de charbon.	Température.	Pression initiale.	Pression finale.
			mm.	mm.
Eau	43,8	127°5	629,1	623,5
—	23,7	158,8	692,3	694,3
Sulfure de carbone	91,2	157,8	658,1	658,6
— —	117,2	100,0	671,0	671,2
Alcool	83,4	158,7	665,2	663,1
—	110,8	126,5	664,6	644,3
—	141,1	100,0	653,8	652,3
—	145,8	89,5	707,2	710,2
Benzine	58,7	129,0	660,6	645,6
Éther	54,3	159,0	686,6	683,6
—	68,3	127,8	664,4	660,8
—	87,0	100,0	648,1	643,4
Aniline	110,7	196,8	603,3	592,0
Phénol	102,0	195,3	597,1	585,0
Acétone	68,0	156,0	691,1	671,4
Camphre	25,3	226,1	621,6	614,9
Ac. acétique	83,1	158,7	684,6	675,9

L'auteur a étendu ces mesures à une foule d'autres subtances : on voit par quelques-uns des exemples que nous reproduisons ici, que le volume d'une même vapeur absorbée diminue très rapidement à mesure que la température s'élève.

Citons encore les résultats obtenus avec divers mélanges de vapeurs.

Vapeurs.	Vol.	T.	P.	P'
10^cc alcool + 4^cc eau	182,2	100,0	695,3	655,9
10 alcool + 10 eau	187,2	100,0	723,2	685,2
— —	58,1	158,2	702,1	691,9
10 alcool + 20 eau	246,1	100,0	720,6	675,5
— —	47,8	158,5	704,8	694,9
10 alcool + 30 eau	255,4	100,0	700,4	672,4
— —	37,6	159,4	706,9	700,9
10 alcool + 10 acétone	73,9	159,5	703,4	683,3
10 alcool + 30 acétone	72,4	160,5	704,8	689,0
20 alcool + 10 CS^2	88,5	160,3	697,9	679,0

Ces nombres donnent lieu aux observations suivantes : l'absorption est beaucoup plus considérable quand l'une des vapeurs du mélange est voisine de sa température d'ébullition. Ainsi, à 100°, un volume de charbon absorbe 187 vol. du mélange de vapeurs d'alcool et d'eau à proportions égales : il absorbe au contraire 255 vol. du mélange de 10 vol. d'alcool avec 30 d'eau. Mais à 160°, l'absorption diminue quand la proportion d'eau augmente. De fait, lorsque la température est élevée, les deux corps sont absorbés tous deux suivant leur coefficient spécial ; l'absorption diminuera donc si le volume de la vapeur d'eau augmente, puisque celle-ci est moins absorbée que la vapeur d'alcool. A une température voisine de 100°, au contraire, une partie de l'eau est absorbée, se liquéfie dans les pores du charbon, et absorbe pour son compte une proportion considérable d'alcool. Cette explication des faits

est confirmée par l'expérience suivante : la vapeur d'ammoniaque aqueuse, obtenue en chauffant les solutions d'ammoniaque, est absorbée par le charbon en quantité beaucoup plus considérable que les vapeurs isolées d'eau ou d'ammoniaque sèche.

3. *Expériences de Favre.* — On doit à Favre un important travail sur la condensation des gaz par les corps solides et sur les effets thermiques produits par cette condensation (*Comptes rendus*, 1854. — *Ann. de chimie et de physique*, 5e série, t. I, p. 209) ; nous en extrayons quelques résultats concernant spécialement le carbone. Favre a employé des charbons provenant de diverses essences de bois : bourdaine, peuplier. chêne, buis, gaïac, ébène. Les gaz étudiés ont été les acides carbonique, sulfureux, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, le protoxyde d'azote, et le gaz ammoniac. Le charbon était renfermé dans un réservoir cylindrique de verre, muni d'un robinet : on y faisait le vide et l'on chauffait pour chasser les gaz que la substance renfermait préalablement. L'appareil étant placé dans le moufle du calorimètre à mercure, on mesurait la chaleur dégagée pendant l'absorption d'un poids connu de gaz par une certaine quantité de charbon.

Favre arrive aux conclusions suivantes :

Pour un même gaz, le coefficient d'absorption peut varier dans de certaines limites avec la nature du bois : il varie aussi, mais à un moindre degré, avec les échantillons provenant de la même substance végétale : un même morceau de charbon peut enfin présenter au bout d'un certain temps des différences notables : il suit de là que les expériences ne peuvent être rigoureusement comparables. Voici les volumes absorbés, d'après Favre, par 1cc de charbon, pesant 1gr,57; l'ordre est le même que dans les expériences de de Saussure, mais les coefficients d'absorption sont beaucoup plus forts.

Ammoniaque	178cc
Acide chlorhydrique	166
Acide sulfureux	165
Protoxyde d'azote	99
Acide carbonique	97

Le même ordre se retrouve quelle que soit l'essence du bois avec lequel on opère : il y aurait peut-être cependant quelque incertitude entre le gaz ammoniac et l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on étudie les quantités de chaleur dégagées par cette condensation, on trouve que l'effet thermique pour un même poids de gaz est d'autant plus considérable que l'absorption est plus facile. Ainsi, la condensation de 1 gramme de gaz dans le charbon dégage les quantités de chaleur suivantes :

Ammoniaque	0Cal,494
Acide chlorhydrique	0 ,274
Acide bromhydrique	0 ,191
Acide iodhydrique	0 ,175
Acide sulfureux	0 ,168
Protoxyde d'azote	0 ,169
Acide carbonique	0 ,158

Avec les gaz ammoniac et chlorhydrique, on observe des écarts notables quand on emploie soit des espèces différentes de charbon, soit même différents échantillons d'une même espèce.

Notons encore ce fait important que la chaleur dégagée, rapportée à 1 gramme du gaz, n'est pas la même quand l'absorption a lieu d'un seul coup, jusqu'à saturation, ou quand elle se fait par fractions successives : les premières portions de gaz absorbées produisent un effet thermique plus considérable.

Il est intéressant de comparer ces chaleurs de condensation avec les chaleurs de dissolution de ces mêmes gaz, dans l'eau ; nous rapportons ici les nombres à l'équivalent de chaque gaz, et, pour les chaleurs de dissolution, nous rectifions les chiffres de Favre, d'après les données les plus récentes.

	Chaleur de condensation	Chaleur de dissolution
HCl.	$10^{Cal},0$	$17^{Cal},4$
HBr.	15 ,5	20 ,0
HI.	22 ,0	19 ,4
SO^2.	5 ,36	3 ,85
AzH^3.	8 ,4	8 ,8

On observe donc que les trois hydracides dont les chaleurs de dissolution dans l'eau sont très voisines, dégagent, pour chaque équivalent condensé sur le charbon, des quantités de chaleur très différentes, et qui vont en croissant, de l'acide le plus difficilement liquéfiable à celui dont la tension est la plus faible. Il était à supposer qu'en dissolvant dans l'eau ces corps ainsi condensés et amenés à des états physiques différents les uns des autres, on obtiendrait des quantités de chaleurs très différentes. C'est ce qui a lieu. L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique dégagent de la chaleur, le premier plus que le second ; l'acide iodhydrique produit du froid. L'acide sulfureux condensé se dissout lui aussi avec absorption, et l'ammoniaque avec un effet thermique presque nul.

Favre fait remarquer que la chaleur maximum dégagée par l'absorption de l'acide sulfureux et du protoxyde d'azote, dépasse de beaucoup la chaleur de liquéfaction de ces mêmes gaz :

Liquéfaction de l'acide sulfureux. . . .	$2^{C},8$	Condensation par le charbon.	5,2
— de protoxyde d'azote . . .	$2^{C},2$		5,7

Dans le cas de l'acide carbonique, la chaleur dégagée par l'absorption surpasse même celle que dégagerait le passage du gaz de l'état gazeux à l'état solide. Ces résultats qui confirment, et au delà, les prévisions de Mitscherlich, montrent que non seulement les gaz pourraient exister dans le charbon sous forme liquide, mais encore qu'une certaine portion de la chaleur dégagée doit être attribuée à une affinité spéciale des deux corps, le changement d'état physique ne suffisant pas à expliquer les nombres observés.

Si l'on se rappelle que l'absorption d'une quantité de gaz insuffisante pour la saturation dégage, pour l'unité de poids du gaz, plus de chaleur que l'absorption maximum, on est conduit à admettre que l'effet thermique n'est pas dû à la liquéfaction ou solidification, mais bien à une action spéciale ; puisque l'introduction d'une faible proportion de gaz, dans des circonstances où on ne peut le supposer liqué-

fié, dégage une quantité de chaleur supérieure à la chaleur de vaporisation. Cette action spéciale, d'après Favre, se rapprocherait de la capillarité proprement dite, plutôt que de l'affinité ordinaire.

4. — La condensation par le charbon peut être utilisée pour montrer facilement, sans appareil compliqué, la liquéfaction de quelques gaz, tels que le chlore, l'acide sulfureux, le cyanogène, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque. A cet effet on remplit de braise récemment calcinée un tube épais AB (fig. 24), courbé à son extrémité en une branche de plus petit diamètre BD, et on sature cette braise du gaz sur lequel on veut opérer. On scelle ensuite à la lampe les deux bouts du tube.

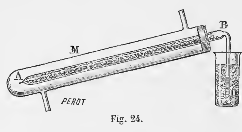


Fig. 24.

Si l'on chauffe alors la grande branche contenant le charbon, au moyen du manchon M dans lequel circule un courant de vapeur, le gaz s'accumulera dans la petite branche et y prendra l'état liquide. Au besoin, on pourra entourer la branche BD d'un mélange réfrigérant. Les quantités de gaz accumulées sur la braise sont, comme nous l'avons vu, plus que suffisantes pour déterminer, en se dégageant, les pressions nécessaires à la liquéfaction. Cet appareil est donc une modification très simple et très pratique des méthodes employées par Faraday. (Melsens, *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, 1873. *Journal de Physique*, t. III, 1874.)

5. *Réactions effectuées par l'intermédiaire du charbon.* — Lorsque l'on extrait par l'action de la chaleur l'air atmosphérique condensé dans diverses substances poreuses, notamment dans le charbon, il est rare qu'on retrouve, en analysant le gaz, la composition de l'air atmosphérique. Dans le cas particulier du charbon, une partie de l'oxygène entre généralement en combinaison et reparaît à l'état d'acide carbonique, quelquefois même d'oxyde de carbone. Voici quelques observations de ce genre, dues à Reichardt et Blumtritt (*Journ. f. pr. Chem.*, XCVIII, p. 418; *Jahresber.*, 1866, p. 53).

	Gaz extrait		Composition de 100 vol. de gaz.			
	de 100 gr.	de 100 vol.	Azote.	Oxygène.	Acide carboniq.	Oxyde de carbone
Charbon de bois de pin..........	164,21	»	100,00	0	0	0
— de peuplier......	466,95	195,4	83,60	0	16,50	0
— de frêne.........	437,00	159,0	76,03	14,87	9,10	0
— d'aune........	287,07	109,9	88,27	0	5,42	6,31
Noir animal....................	84,43	91,3	54,19	0	45,81	0
Noir animal lavé à l'acide chlorhyd.	178,01	102,3	93,66	0	6,34	0

Ainsi, le charbon détermine non seulement un phénomène d'absorption, mais encore des réactions directes ; nous allons citer plusieurs autres exemples de ce genre.

Les expériences de Calvert (*Comptes rendus*, LXIV, p. 1246) montrent que le charbon saturé d'oxygène peut produire certaines oxydations. Calvert s'est servi de charbon de bois purifié par des lavages à l'acide chlorhydrique. Ce charbon est chauffé, puis introduit dans une atmosphère d'oxygène. Ainsi préparé, il transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique et eau, l'hydrogène phosphoré en acide phosphorique et eau. Avec le gaz ammoniac on n'a point constaté d'oxydation. L'alcool est changé en acide acétique. Les carbures eux-mêmes (éthylène, propylène, amylène) subissent une oxydation profonde avec mise en liberté d'acide carbonique et d'eau. Dans le cas de l'amylène, Calvert indique la formation simultanée de produits secondaires

Voici quelques exemples de réactions directes, qui ne se produiraient pas, ou ne se produiraient qu'avec lenteur, si les corps étaient en simple contact, et qui sont facilitées par le pouvoir de condensation du charbon.

Le charbon de bois calciné absorbe de grandes quantités de chlore : certains échantillons fixent presque leur poids de gaz. Si l'on fait passer simultanément un courant d'acide sulfureux, une combinaison directe se produit, et l'on recueille du chlorure de sulfuryle (Melsens, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 92). On sait que sous l'influence du simple contact et de la lumière, ces deux gaz ne s'uniraient que lentement. Avec le concours du charbon, ce procédé est le plus pratique de tous pour obtenir le chlorure de sulfuryle. Dans cette expérience, le charbon s'échauffe, tant par suite de la condensation des gaz qu'en raison du dégagement de chaleur produit par la réaction ($SO^2 + Cl = SO^2Cl$ gaz. dégage $+13^{Cal},3$, J. Ogier).

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sur du charbon saturé de chlore, il se forme, d'après M. Melsens, des doses notables d'acide chlorhydrique. Les gaz doivent avoir été soigneusement séchés ; la réaction a lieu même dans l'obscurité. En même temps que l'acide chlorhydrique gazeux se dégage, il y a entraînement d'une partie du chlore. Ici, la température s'abaisse ; la chaleur absorbée par la séparation du chlore gazeux l'emportant sur la chaleur dégagée par la formation du gaz chlorhydrique ($+ 22^{Cal}$).

L'eau agit sur le charbon chloré en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique. Une partie du chlore se dégage et la température s'élève (Melsens, *loc. cit.*).

M. Damoiseau utilise le pouvoir condensant du charbon pour réaliser pratiquement certaines substitutions du chlore ou du brome dans les composés organiques (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 60). Le charbon préparé selon les indications de Bussy (sang calciné avec du carbonate de potasse) est très convenable pour ces réactions, tandis que le noir animal lavé est peu commode à cause de son état pulvérulent. On obtient très facilement la série des dérivés chlorés du chlorure d'éthyle C^4H^5Cl en dirigeant sur ce charbon, chauffé de 250° à 400°, un mélange en proportions convenables de chlore et de chlorure d'éthyle. La substitution est si nette, qu'on peut presque à volonté produire les chlorures d'éthyle mono, bi, tri, quadri et perchlorés de Regnault. C'est un procédé fort commode de préparation du dernier de ces corps (sesquichlorure de carbone), qui présente aujourd'hui un certain intérêt dans l'industrie des couleurs d'aniline.

La réaction du chlore sur l'éthylène est si vive qu'elle détermine l'incandescence du charbon et la destruction d'une partie des produits. Si l'on part du chlore et du chlorure d'éthylène, on produit la série des chlorures d'éthylène chlorés.

Les substitutions bromées s'effectuent plus aisément encore. Pour préparer tel ou tel de ces dérivés, on réalise d'abord le mélange convenable de brome et de bromure d'éthylène ou d'éthyle, et l'on fait tomber ce mélange sur le charbon chauffé, de sorte que les proportions réagissantes soient toujours celles qui correspondent au mélange primitif. Cette méthode peut s'appliquer d'une manière générale à la préparation de beaucoup de composés chlorés ou bromés non décomposables à 400°. C'est ainsi que M. Damoiseau a pu obtenir le bromoforme et le chloroforme par des réactions directes.

Tout récemment, M. Riban a indiqué un procédé facile de préparation de l'oxychlorure de phosphore, consistant à faire agir un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur du noir animal non lavé. Le phosphate de chaux contenu dans le noir est réduit dès la température de 330-340°. Les rendements en oxychlorure sont considérables (environ 50 pour 100 du poids du charbon). Si l'on essaye la même réaction avec du phosphate tribasique seul, on n'observe aucune attaque. D'autre part, le chlore sans oxyde de carbone n'agit pas davantage sur le noir animal. Il en résulte que l'oxyde de carbone est le véritable agent réducteur, mais que le charbon joue un rôle important en déterminant la condensation du gaz au contact du phosphate de chaux.

Le même mélange de chlore et d'oxyde de carbone en présence du noir animal, donne des résultats tout différents si l'on opère à la température ordinaire. Il se produit alors simplement de l'oxychlorure de carbone, et le charbon intervient seulement comme agent de condensation. L'échauffement est considérable, et l'on doit refroidir le tube contenant le noir animal. (Paterno, *Gazz. chim. ital.*, 1878, t. VIII, p. 233.)

6. *Charbon platiné.* — L'addition de platine très divisé modifie d'une manière remarquable les propriétés absorbantes du charbon de bois. Ce charbon platiné s'obtient simplement en faisant bouillir quelques minutes le charbon de bois avec une solution de bichlorure de platine : puis on chauffe au rouge dans un creuset fermé, de manière à détruire le bichlorure.

Cette substance possède le pouvoir absorbant du charbon, qui est plus considérable que celui de la mousse de platine : de plus elle est apte à déterminer des combinaisons chimiques avec presque autant de facilité que la mousse de platine elle-même. Ainsi un charbon contenant seulement 6 pour 100 de platine réalise en peu de minutes la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Pour une plus forte proportion de métal, la réaction a lieu presque instantanément avec explosion, comme avec la mousse de platine. Dans un jet de gaz d'éclairage le charbon platiné devient incandescent : il reste rouge également dans la vapeur d'alcool et l'esprit-de-bois, et peut servir à répéter les expériences classiques de *lampes sans flamme :* au contact de l'air il transforme l'alcool en acide acétique. S'il renferme des doses très faibles de platine, les mêmes effets se produisent, mais plus lentement : la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène dure plusieurs heures avec un charbon contenant 0,25 pour 100 de métal. (Stenhouse, *Chem. Soc. J.*, t. VIII, p. 105.)

7. *Charbons décolorants.* — Le type des charbons décolorants est, comme nous l'avons dit, le noir animal. Les actions qu'il peut exercer sont multiples.

Certaines substances sont séparées du liquide qui les tient en dissolution, et fixées sur les pores du charbon : c'est ce qui arrive avec plusieurs matières colorantes végétales. En général, dans ces conditions, la matière colorante n'est pas détruite, mais simplement emmagasinée dans le charbon. Ainsi du tournesol, filtré à travers du noir animal, passe incolore, mais il suffit de laver le noir avec une solution légèrement alcaline pour voir reparaître la couleur bleue. La matière colorante du vin, l'indigo, beaucoup d'autres substances sont retenues ainsi par le noir animal.

L'emploi du noir animal pour la purification des sirops dans l'industrie du sucre, repose sur une action un peu plus complexe : il s'agit ici non seulement d'éliminer une matière colorante, mais aussi d'absorber de la chaux ou des sels de chaux : le noir animal, agissant à la fois par le charbon et par les phosphates calcaires qu'il renferme, convient très bien pour ce double usage, bien que, au point de vue de la décoloration seule, il existe plusieurs matières plus actives à poids égal : c'est un fait reconnu que les phosphates de chaux et de magnésie jouissent de la propriété d'enlever la chaux à l'eau de chaux : cette propriété appartient même au phosphate tribasique, comme si l'acide phosphorique pouvait absorber plus de trois équivalents de base, fait confirmé d'ailleurs par des expériences d'un autre ordre, notamment par les études thermiques. Disons cependant que d'après certains auteurs, l'absorption de la chaux par le noir aurait lieu exclusivement à la faveur de l'acide carbonique condensé dans les pores du charbon.

La faculté d'absorber les sels de chaux rend le noir animal très propre à la confection de filtres pour les eaux trop calcaires.

La valeur d'un noir animal comme agent décolorant peut être déterminée de diverses façons : on a proposé, par exemple, l'emploi d'une solution d'indigo titrée par le permanganate : on fait bouillir un poids connu de matière avec un volume déterminé d'indigo, et on laisse reposer vingt-quatre heures, puis on titre l'indigo restant. Ce procédé présente, comme les autres, une certaine incertitude à cause de la difficulté d'amener les divers échantillons à un état de division absolument identique. On peut encore obtenir des indications sur la valeur industrielle d'un noir, en décolorant une solution type de mélasse.

8. — Diverses substances peuvent produire, à poids égal, des effets décolorants plus intenses que le noir animal.

On en jugera par le tableau suivant, emprunté à Graham (*Elements of Chemistry*, 2e édition, t. I, p. 161) : à défaut de chiffres rigoureusement comparables, ce tableau donne une idée approchée des résultats qu'on peut obtenir avec les différentes compositions ci-dessous. Le noir ordinaire est ici pris comme le type ayant le moindre pouvoir décolorant, vis-à-vis soit d'une solution d'indigo, soit d'un sirop de sucre.

	Pouvoir décolorant pour l'indigo.	Pouvoir décolorant pour le sirop de sucre.
Sang calciné avec le carbonate de potasse	5 0	20.0
— avec la chaux....................	18.0	11.0
— avec le phosphate de chaux..........	12.0	10.0
Blanc d'œuf calciné avec le carbonate de potasse ...	34.0	15.5
Gluten calciné avec le carbonate de potasse	10.6	8.8
Colle forte calcinée avec le carbonate de potasse	36.0	15.5
Charbon de l'acétate de potasse..................	5.6	4.4
Charbon de l'acétate de soude	12.0	8.8
Noir de fumée..................................	4.0	3.3
Noir de fumée calciné avec le carbonate de potasse..	15.2	10.6
Noir animal lavé aux acides et calciné avec la potasse.	45.0	20.0
Noir animal lavé à l'acide..........................	1.87	1.6
Huile calcinée avec le phosphate de chaux........	2.0	1.9
Noir animal ordinaire..............	1.0	1.0

Parmi ces diverses compositions nous signalerons d'abord le charbon léger, spongieux, très propre aux expériences de condensation et de décoloration, que M. Bussy a obtenu en calcinant un mélange de 4 parties de carbonate de potasse avec 1 partie de sang desséché, à une température qui ne doit pas atteindre le rouge. Ce charbon est ensuite épuisé par l'eau bouillante et séché. (*Journal de Pharmacie*, t. VIII, p. 257.)

Gawalowski (*Dingl. Pol.*, t. CCIV, 258) propose l'emploi de morceaux de pierre ponce imprégnés de sang, calcinés en vase clos, puis lavés et séchés.

D'après M. Melsens (*Acad. roy. de Belgique*, t. XXXVIII, 2e série, n° 7, 1874), on obtient des charbons rappelant de très près par leur constitution et leurs propriétés le noir d'os ordinaire, en imprégnant avec une solution chlorhydrique de phosphates calcaires des matières organiques diverses telles que fragments de bois, sciure, tan, tourbes, charbons de bois, noir de fumée; après avoir laissé égoutter, on calcine, on lave à l'eau pour enlever le chlorure de calcium et on calcine une seconde fois. M. Melsens a pu préparer de cette façon des charbons plus décolorants à poids égal que le meilleur noir animal, mais ils présentaient généralement l'inconvénient d'être beaucoup plus légers que le noir ordinaire, de surnager la plupart des solutions sucrées et d'exiger pour les usages industriels des filtres de trop grandes dimensions. Les sciures imprégnées de phosphates puis mélangées à des argiles et calcinées, ne donnent pas un meilleur produit que celui qu'on prépare sans addition d'argile. Les charbons de bois saturés de sulfate d'alumine, et fortement chauffés, n'ont également pas fourni des matières décolorantes très efficaces; en sorte que la substance minérale active du noir animal paraît bien être le phosphate calcaire. Une composition préparée avec du bois plongé dans une solution de sulfate de magnésie a fourni un charbon renfermant 50 pour 100 de cendres magnésiennes, doué de propriétés très actives, tandis que du charbon tout formé et imbibé de la même solution n'a donné que de mauvais résultats. Dans tous les procédés de reproduction de noirs décolorants, la manière dont est conduite l'action de la chaleur paraît avoir une grande influence. Il résulte en définitive de ces expériences, présentées d'ailleurs par M. Melsens comme de

simples essais de laboratoire, que la préparation des charbons décolorants artificiels est un problème présentant de sérieuses difficultés, que l'industrie arrivera sans doute à résoudre.

9. — Le noir animal produit une foule d'autres réactions intéressantes. Il sépare l'iode non seulement de ses solutions, mais aussi de ses sels : il réduit lentement l'oxyde de plomb. Les solutions de chlorure de platine sont rapidement absorbées à chaud (voir plus haut). Le perchlorure de fer est réduit à l'état de protochlorure : dans ce cas une trace de matière organique entre en dissolution, mais il ne se dégage ni oxyde de carbone ni autre gaz carboné; il semble donc que la réduction soit due à de l'hydrogène occlus dans le charbon (Heintz. *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVII, p. 227). L'ammoniaque est séparée en petite quantité de ses solutions étendues. Les sels ammoniacaux sont aussi faiblement absorbés, et en même temps décomposés : cette décomposition est plus profonde avec les sels des acides polybasiques qu'avec ceux des acides monobasiques; ainsi l'acétate est absorbé presque sans altération, tandis que le sulfate est partiellement décomposé (Birnbaum et Bomasch. *Dingl. Pol.*, t. CCXVIII). Une solution d'acétate ou de nitrate de plomb, mise au contact du charbon, contient au bout de quelque temps de l'acide acétique ou de l'acide nitrique libres.

Un grand nombre de matières organiques sont fixées par le charbon, par exemple le tannin, divers alcaloïdes, les principes amers du houblon, de la gentiane, les résines en solutions alcooliques : il importe, lorsqu'on emploie cette substance pour la décoloration des corps organiques, de ne pas perdre de vue ces absorptions possibles, qui peuvent exposer l'observateur à de nombreux mécomptes.

En vertu d'une action chimique secondaire due à l'oxygène condensé, le noir animal colore en rouge à l'ébullition une solution incolore de leucaniline. (Hoffmann, *Deutsch Chem. Gesell.*, t. VII, 494.)

§ 5. RÉACTIONS DU CARBONE SOUS L'INFLUENCE DES ACTIONS ÉLECTRIQUES.

1. — Nous avons déjà parlé des transformations physiques du carbone sous l'influence des hautes températures produites par l'arc électrique (fusion, volatilisation, transformation en graphite, etc.). Au point de vue purement chimique, rappelons que l'arc électrique détermine la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène, avec production d'acétylène. Cette expérience capitale, due à M. Berthelot, sera décrite à propos de l'acétylène.

L'étincelle électrique proprement dite ne réalise point cette synthèse : il en est de même de la décharge obscure ou effluve. Du carbone pur soumis à l'effluve électrique pendant plusieurs heures, dans une atmosphère d'hydrogène, ne fournit point d'acétylène ni aucun carbure gazeux. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. X, p. 67.)

L'étincelle et l'effluve déterminent au contraire dans les combinaisons carbonées des modifications profondes, précipitation du carbone, ou production de composés intermédiaires.

2. *Électrolyse.* — L'électrolyse de l'eau à l'aide d'électrodes en charbon, déjà étudiée par Despretz (voir page 18), a été l'objet de nouvelles expériences dans ces derniers temps.

M. Millot (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 262, et t. XXXVII, p. 367), en électrolysant l'eau acidulée, par l'intermédiaire d'une électrode négative de platine et d'une électrode positive de charbon de cornue purifié, a observé que le charbon se désagrège et tombe en poussière au fond du vase. En remplaçant la solution acide par une solution alcaline, la désagrégation a lieu également, mais une notable portion du carbone se dissout dans le liquide alcalin (eau ammoniacale, contenant 5 pour 100 d'ammoniaque à 22°; courant équivalent à 2 éléments Bunsen). Le liquide noir filtré est précipité par les acides minéraux : ce précipité est soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool; desséché, il devient partiellement insoluble dans l'eau pure; chauffé à 250°, il perd toute solubilité dans ce liquide. Ce corps, qui renferme de l'azote, diffère des matières azotées ordinaires en ce que la potasse n'en dégage pas l'azote à l'état d'ammoniaque : il forme à chaud, par l'action d'une solution alcaline concentrée, du cyanure de potassium; voici la composition trouvée :

Carbone	54,75
Hydrogène	4,00
Azote	12,40
Oxygène	28,85

Les réactions de ce corps le rapprochent du glucose azoté décrit par M. Thenard.

La solution ammoniacale évaporée contient du nitrate d'ammoniaque et un acide particulier, que l'on obtient de la manière suivante : Après une évaporation convenable, on sépare la matière noire en ajoutant de l'alcool, puis la solution alcoolique fournit elle-même par évaporation un sel ammoniacal de l'acide en question, mélangé de nitrate d'ammoniaque. On redissout dans l'eau, et on précipite par l'azotate de plomb; ce précipité plombique est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré.

En employant comme électrolyte une solution de potasse à 2 pour 100, on produit une matière noire qui, précipitée par un acide, présente la composition suivante :

Oxygène	37,72
Carbone	58,65
Hydrogène	5,27
Azote	0,56

L'azote peut provenir ici des impuretés des charbons. Cette nouvelle substance est soluble dans l'eau même après dessiccation, insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Elle possède la propriété de fixer directement l'azote de l'air en proportion très notable.

Le graphite, comme le charbon de cornue, peut être transformé en matière noire, dans l'électrolyse des solutions ammoniacales ou potassiques.

MM. Bartoli et Papasogli (*Nuovo cimento*, t. VII et VIII; *Comptes rendus*, t. XCIV, p 1339) ont exécuté des expériences analogues sur le graphite, le charbon

de bois, le charbon de cornue, purifiés par le chlore. En employant comme électrolyte de l'eau pure, traversée par le courant de 1200 daniells, on observe au bout de 2 jours une coloration brune, et le liquide, prenant une réaction acide, devient conducteur, en sorte qu'on peut alors diminuer considérablement l'intensité du courant. Dans la partie liquide on a trouvé de l'acide mellique et quelques-uns de ses dérivés. MM. Bartoli et Papasogli donnent à la matière noire déposée au fond du voltamètre le nom de *mellogène :* c'est un corps soluble dans l'eau et les alcalis, insoluble dans la plupart des acides minéraux et des dissolvants ordinaires ; il se combine facilement à l'oxygène en produisant des acides de la série benzino-carbonique : on peut employer comme oxydant l'hypochlorite de soude. Le mellogène s'oxyde lentement à l'air en produisant de l'acide mellique. Ce corps répond à la formule $C^{22}H^{2}O^{8}$,

$$C = 66{,}65.$$
$$H = 1{,}09.$$
$$O = 32{,}36.$$

Il forme un composé barytique, $C^{22}HBaO^{8}$.

Les gaz produits pendant l'électrolyse sont, au pôle négatif, de l'hydrogène, au pôle positif, un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'un peu d'oxygène. Le dégagement des gaz oxyde de carbone et carbonique pendant l'électrolyse des solutions acides a déjà été observé par Faraday. En employant pour électrolytes, au lieu d'eau distillée, des solutions alcalines (hydrates ou carbonates), MM. Bartoli et Papasogli obtiennent, après avoir fait passer le courant pendant quelques jours, une notable proportion d'acide mellique et très peu de mellogène; avec des solutions acides, c'est au contraire le mellogène qu'on produit le plus abondamment. L'électrolyse des solutions d'acide phosphorique donne naissance à une matière renfermant du phosphore, le *phosphomellogène*.

Le graphite employé comme électrode positive se réduit facilement en poudre : le dépôt recueilli au fond du voltamètre contient de l'acide graphitique mêlé à l'excès de graphite.

Les mêmes auteurs ont encore étudié l'action du charbon, pris comme électrode positive, sur différents liquides tels que les alcools, la glycérine, le phénol.

§ 6. ANALYSE.

1. Il est en général facile de constater l'existence du carbone libre. Un résidu qu'on suppose constitué par du charbon, doit être insoluble dans les dissolvants ordinaires, et inattaqué par les divers réactifs usuels : il peut être caractérisé par sa combustibilité dans l'air ou l'oxygène avec production d'acide carbonique, et par la déflagration avec le chlorate ou l'azotate de potasse.

La recherche qualitative du carbone combiné ne présente pas non plus de difficultés. D'habitude, les matières contenant du carbone laissent un résidu noir quand on les calcine à l'abri de l'air ; il est rare qu'elles renferment assez d'oxygène pour que leur carbone soit entièrement brûlé. Même au contact de l'air, il reste souvent après la calcination une certaine dose de carbone non oxydé.

Lorsqu'une vapeur carbonée traverse un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle y dépose généralement une partie de son carbone.

Dans les gaz ou vapeurs, l'existence du carbone est très facilement décelée par la combustion dans l'air ou dans l'oxygène, combustion qui produit de l'acide carbonique : cet acide carbonique est constaté au moyen de l'eau de chaux. Cette expérience très simple et si souvent répétée, demande quelques précautions si la quantité de gaz dont on dispose est faible ; il est bon de ne pas se contenter d'enflammer le gaz à l'extrémité d'une éprouvette, car dans ces conditions la combustion est très incomplète, et l'on obtient trop d'oxyde de carbone : il est préférable d'ajouter au gaz combustible un peu d'air ou d'oxygène. Rappelons encore que le carbonate de chaux est soluble dans l'acide carbonique en excès, et qu'il faut employer une dose suffisante d'eau de chaux.

Lorsqu'une substance renferme à la fois du carbone et de l'hydrogène, il est aisé de vérifier la présence de ces deux éléments par la production d'acétylène, sous l'influence de la chaleur ou d'une combustion incomplète. Ainsi des quantités notables de ce gaz sont mises en liberté lorsqu'on fait brûler une vapeur hydrocarbonée en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène ; en effectuant cette combustion dans une éprouvette étroite où l'on a introduit d'avance un peu de chlorure de cuivre ammoniacal, on voit se déposer sur les parois une couche rouge d'acétylure cuivreux. On obtient le même précipité avec les vapeurs carbonées ayant traversé un tube rouge.

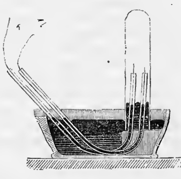


Fig. 25.

S'il s'agit de reconnaître le carbone dans un gaz hydrogéné dont on ne possède qu'un petit volume, on mettra en liberté l'acétylène au moyen de l'étincelle électrique : c'est un procédé d'une sensibilité extrême et d'une exécution facile lorsqu'on emploie le dispositif très commode dû à M. Berthelot, ce qui n'exige ni eudiomètre, ni appareil spécial (fig. 25). L'étincelle est conduite dans l'éprouvette par l'intermédiaire de deux fils de platine isolés eux-mêmes dans des tubes de verre mobiles, deux fois recourbés comme l'indique la figure. Quelques étincelles suffisent pour qu'on puisse manifester l'existence de l'acétylène à l'aide du réactif cuivreux ; on aura soin, si la dose d'acétylène est faible, de n'introduire dans l'éprouvette qu'une goutte de chlorure de cuivre ammoniacal. Des quantités infinitésimales de carbone peuvent être reconnues par ce procédé.

Enfin la combustion du carbone et sa transformation en acide carbonique peuvent être réalisées à l'aide de divers agents oxydants, tels que l'oxyde de cuivre, le chromate de plomb, etc.

Nous avons vu comment on peut utiliser les actions oxydantes produites par le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique pour caractériser les trois grandes espèces de carbone, diamant, graphite, charbon amorphe, et jusqu'à un certain point pour reconnaître les diverses variété de graphite.

2. Le dosage du carbone, soit libre, soit combiné, est presque toujours effectué

à l'état d'acide carbonique. S'il s'agit d'un gaz carboné, on a recours à la combustion dans l'eudiomètre (voir *Analyse des gaz*). Les matières organiques solides ou liquides sont généralement oxydées par l'oxyde de cuivre : dans ces conditions, le dosage du carbone constitue l'*analyse élémentaire des composés organiques*, opération qu'on trouvera décrite avec détails au début de la Chimie organique. (Voyez encore, *Alcalimétrie*, *Acidimétrie*, *Acide carbonique*, *Oxyde de carbone*, *Dosage du carbone dans la fonte*, etc.).

§ 7. EQUIVALENT.

La détermination exacte de l'équivalent du carbone a fait l'objet de nombreuses recherches, jusqu'à l'époque où les travaux de MM. Dumas et Stas ont définitivement fixé le nombre aujourd'hui adopté. Lavoisier (1775), Guyton-Morveau (1785), Clément et Desormes (1802), Allen et Pepys (1807), de Saussure (1809), Davy (1816), se sont préoccupés de la mesure plus ou moins exacte du volume de l'acide carbonique produit par la combustion du carbone pur.

Trois méthodes peuvent servir à calculer cet équivalent dont la connaissance exacte est d'une importance capitale. L'une est déduite des densités de l'oxygène et de l'acide carbonique, la seconde de la mesure du poids de l'acide carbonique fourni par la combustion du carbone, la troisième de l'analyse de certains sels d'argent à acides organiques.

Le premier de ces procédés a été appliqué en 1819 par Berzélius et par Dulong ; voici sur quels faits il repose : L'expérience a montré qu'un volume d'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène. Or la densité de l'acide carbonique étant égale à 1,5240 et celle de l'oxygène à 1,1026, la différence 0,4214 représentera le poids du carbone. En admettant pour l'acide carbonique la formule CO^2, on a donc la proportion

$$\frac{0,4214}{1,1026} = \frac{1/2x}{8},$$

d'où

$$x = 6,152.$$

Les nombres précédents sont ceux qu'adoptait Berzélius pour les densités de l'acide carbonique et de l'oxygène ; en modifiant ce calcul d'après les chiffres fournis par Regnault, on a :

Densité de CO^2	1,52900
Densité de O	1,10563
Différence pour le carbone	0,42337

ou pour l'équivalent

$$C = 6,12.$$

Berzélius a adopté le nombre 6,12, ou pour mieux dire 76,438 (l'oxygène étant 100). Chose remarquable, il avait cependant calculé le poids de l'atome de carbone d'après des analyses du carbonate de plomb, et en admettant d'après Biot et Arago, que la densité de l'acide carbonique est égale à 1,51961 : il trouvait ainsi l'équi-

valent 75,33 (au lieu de 75, chiffre réel), mais il crut observer dans des analyses d'acides végétaux que ce nombre était réellement trop petit. Le chiffre erroné 76,4 a longtemps eu cours dans la science.

D'autres observateurs ont calculé l'équivalent du carbone par des méthodes du même genre, mais on peut observer que ce procédé n'est guère susceptible de fournir des résultats absolument précis : en effet, les changements de volume de l'oxygène et de l'acide carbonique pour des variations de température égales ne sont pas identiques, et par suite la transformation d'un volume d'oxygène en acide carbonique peut ne pas fournir à toutes les températures un volume d'acide carbonique rigoureusement égal au volume de l'oxygène mis en expérience.

L'analyse des composés organiques riches en carbone a fait concevoir des doutes sur l'exactitude du nombre employé par Berzélius, et en 1841, MM. Dumas et Stas ont été conduits à déterminer de nouveau l'équivalent du carbone (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. 1, p. 5).

La méthode employée est des plus simples. Elle consiste à brûler par l'oxygène un poids connu de carbone pur, graphite ou diamant, et à déterminer le poids de l'acide carbonique formé. Cette mesure a été faite avec les précautions suivantes.

La matière à brûler était contenue dans une nacelle placée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif; ce tube était traversé par un courant d'oxygène pur, et surtout soigneusement privé d'acide carbonique, contenu dans un flacon de verre dont on le déplaçait en y faisant couler de l'eau de chaux de manière à éviter toute trace de gaz carbonique. L'oxygène, avant d'arriver au tube de porcelaine, passait à travers un tube à pierre ponce imprégnée de potasse, un tube à potasse solide, un tube à pierre ponce sulfurique. Comme le carbone en brûlant même dans l'oxygène pur produit toujours une certaine dose d'oxyde de carbone, on complétait la combustion au moyen de cuivre grillé dont on remplissait l'extrémité du tube de porcelaine au delà de la nacelle ; et en outre au sortir de ce tube, on faisait passer les gaz au travers d'un tube de verre dur contenant de l'oxyde de cuivre et disposé comme dans les analyses organiques.

Les tubes à peser consistaient en un tube à ponce sulfurique pour arrêter toute trace d'eau, un tube de Liebig à potasse, deux tubes à potasse solide, enfin un tube à pierre ponce sulfurique protégeant du contact de l'air humide les tubes destinés aux pesées. Ces tubes étaient pesés pleins d'air ; on avait soin de balayer l'oxygène par un courant d'air après l'expérience.

Le graphite employé a subi des purifications réitérées : traitement par la potasse fondue, par l'acide nitrique et l'eau régale, enfin par le chlore au rouge vif pendant un temps très long. Malgré ces précautions, le graphite a toujours laissé un résidu qu'on a retranché du poids de la matière. L'emploi du graphite présente un inconvénient qui rend les résultats moins satisfaisants que ceux obtenus avec le diamant : Par tous ces traitements successifs il devient propre à condenser l'humidité et l'air, de sorte que la pesée perd un peu de sa précision. On a soin de le porter au rouge avant d'en déterminer le poids.

MM. Dumas et Stas ont également opéré avec du graphite extrait de la fonte, purifié de la même manière. Ce graphite brûle plus difficilement que le diamant, tandis que le graphite naturel s'enflamme avec facilité dans l'oxygène pur. Le gra-

phite de la fonte laisse aussi, après toutes les purifications, $\frac{1}{1000}$ environ de cendres siliceuses.

Voici les résultats de ces expériences.

COMBUSTION DU GRAPHITE NATUREL.

Graphite employé.	Acide carbonique.	Rapport entre l'oxygène et le carbone.
1gr,000	3gr,671	800 : 299,5
0 ,998	3 ,660	800 : 300,5
0 ,994	3 ,645	800 : 299,9
1 ,216	4 ,461	800 : 299,8
1 ,471	5 ,395	800 : 299,9

GRAPHITE ARTIFICIEL.

0gr,992	3gr,642	800 : 299,5
0 ,998	3 ,662	800 : 299,7
1 ,660	6 ,085	800 : 300,1
1 ,465	5 ,365	800 : 300,5

DIAMANT.

0gr,708	2gr,598	800 : 299,7
0 ,864	3 ,1675	800 : 300,0
1 ,219	4 ,465	800 : 300,4
1 ,232	4 ,517	800 : 300,0
1 ,375	5 ,041	800 : 300,0

Les combustions de graphite donnent pour équivalent 74,982, celles du diamant 75,005.

Le nombre adopté par Berzélius n'est modifié par ces expériences que de 1/50 environ. Mais il est facile de voir toute l'importance d'un pareil changement. Avec l'ancien nombre, toutes les analyses organiques étaient faussées; certains corps, qui ne renfermaient pas d'oxygène, se trouvent en contenir ; d'autres, où l'on avait trouvé de l'oxygène, vont en contenir une proportion beaucoup plus forte. En effet, si le changement du carbone ne paraît pas très saillant dans un corps renfermant par exemple 85 pour 100, nombre qui va être diminué de 2 pour 100, l'augmentation pour l'oxygène sera au contraire énorme, puisque sa proportion est faible et puisqu'il est dosé par différence. Par là vont s'expliquer les anomalies rencontrées dans l'analyse de certains carbures, où l'on trouve que les poids de carbone et d'hydrogène trouvés par analyse excèdent le poids de la matière employée, quelquefois de 1 pour 100. Enfin les discordances observées dans la théorie des substitutions disparaissent. Par exemple, pour que dans la benzine on puisse remplacer l'hydrogène par un volume égal de chlore, il est nécessaire que ce liquide renferme 94 pour 100 de carbone, et non 95,5 comme l'indiquait jusque-là l'analyse. Les adversaires de la théorie des substitutions avaient en effet raison de suspecter une théorie qui exigeait qu'un corps où l'on trouvait 95,5 de carbone n'en renfermât que 94. Ces

considérations expliquent l'importance que l'illustre auteur de cette théorie attachait à la question de l'équivalent du carbone, et rendent compte de la précision avec laquelle il a cru devoir s'attacher à le déterminer de nouveau.

MM. Erdmann et Marchand (*J. f. pr. Chem.*, XXIII, 139) ont répété ces expériences et trouvé des résultats sensiblement identiques. Les dispositions étaient à peu près les mêmes. On a seulement jugé inutile de faire suivre le tube de porcelaine contenant déjà de l'oxyde de cuivre d'un second tube à oxyde de cuivre. Voici d'ailleurs les résultats obtenus :

	Équivalents.	(O = 100)	
1	75,19	Diamant brûlé	0gr,80
2	74,84	»	1 ,08
3	75,10	»	1 ,37
4	75,03	»	1 ,63
5	75,02	»	0 ,75
6	75,18	Graphite	1 ,57
7	75,05	»	1 ,65
8	75,10	»	1 ,45

Les diamants ont été légèrement chauffés avec la pesée. Le graphite a subi les purifications convenables. La moyenne de tous ces résultats est égale à 75,087. La confirmation des nombres trouvés par MM. Dumas et Stas est donc absolue. Erdmann et Marchand ont effectué les analyses organiques de divers composés faciles à préparer dans un grand état de pureté et de composition bien connue. Nous transcrivons ici ces résultats, qui donneront une idée des erreurs que l'on pouvait commettre avec l'ancien poids atomique.

		D'après l'ancien équivalent.		D'après le nouvel équivalent.	
		Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
Acide benzoïque.	Carbone....	69.78	69.26	68.83	68.86
	Hydrogène....	4.97	4 86	4 97	4.91
Acide cinnamique.	Carbone	73.94	73.38	72.93	72.96
	Hydrogène. ..	5.43	5.33	5.43	5.40
Naphtaline........	Carbone.	93.87	94.87	92.76	93.58
	Hydrogène . .	6.13	6 27	6.24	6.27

La troisième méthode, fondée sur l'analyse des sels d'argent à acides organiques, a été mise en œuvre par Liebig et Redtenbacher (*Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVIII, 116). En prenant pour équivalent de l'argent 1351 (O = 100), et pour H 12,48, ces savants ont obtenu le nombre C = 75,854. Si, d'après les déterminations les plus récentes de l'équivalent de l'argent, on admet Ag = 107,93 ou 1349, la première décimale est diminuée d'une unité. Strecker, en procédant de la même

manière a trouvé 75,415. Mais ces méthodes ne sont point susceptibles de la même précision que le procédé de MM. Dumas et Stas, en sorte que l'équivalent 6 est aujourd'hui définitivement employé.

Ajoutons pour terminer que les expériences de MM. Dumas et Stas ont été répétées tout récemment par M. Roscoë, qui s'est entouré des mêmes précautions et qui, en opérant avec des diamants du Cap, a trouvé, comme résultats de six essais, que le poids atomique du carbone doit être représenté par 11,97. Ce savant adopte pour l'oxygène le nombre 15,96. Si l'on prend le chiffre 16, le carbone devient 12,002, ou pour l'équivalent 6,001, ce qui concorde parfaitement avec les expériences précédemment exposées (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1180)[1].

L'analyse a donc montré que 8 parties d'oxygène se combinent à 6 parties de carbone dans l'oxyde de carbone et à 3 de carbone dans l'acide carbonique. L'équivalent du carbone sera donc 3 ou un multiple de 3 par un nombre entier. Le poids atomique sera double de l'équivalent, le poids atomique de l'oxygène étant 16.

Le chiffre adopté dans la notation dite en équivalents est 6; dans la notation atomique, le poids atomique est 12. Il est certain que l'emploi du symbole C représentant 12 de carbone simplifie toutes les formules de chimie organique, et que la valeur de ce symbole est justifiée par ce fait, observé par Gerhardt, que la plus petite quantité d'acide carbonique mise en liberté dans les réactions organiques est toujours C^2O^4 ou 44 grammes. Nous adoptons ici l'équivalent 6 conformément à la règle suivie dans cet ouvrage. Toutes les réactions du carbone peuvent se représenter avec le poids proportionnel 6, et aussi bien avec le poids 12. Les deux procédés ont chacun leurs avantages : en ce qui concerne cet élément spécial, l'adoption du chiffre 12 présente certainement une commodité particulière : c'est là d'ailleurs une simple question de langage, sans importance théorique.

Lorsqu'on parle de l'équivalent du carbone, selon les définitions habituelles et rigoureuses, il s'agit de cet élément tel qu'il existe dans les combinaisons ordinaires, telles que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. L'expérience nous apprend quelle est la quantité de ce carbone qui se combine avec 2 équivalents d'oxygène : 6 grammes de carbone, quelle que soit sa nature, fourniront le même poids d'acide carbonique. Mais le carbone que nous rencontrons ou que nous produisons n'est point le carbone tel qu'il existe dans ces combinaisons. Il est donc naturel de se demander quelle est, par rapport à l'élément carbone vrai, la condensation des différentes substances que nous désignons sous le nom de charbons.

En décrivant les variétés multiples de carbone, nous avons pu constater qu'il existe trois formes générales, dans lesquelles on peut, plus ou moins facilement, faire rentrer toutes les autres : ce sont le diamant, le graphite, le charbon amorphe; en effet, ces trois genres de corps présentent entre eux des différences capitales, soit physiques (densité, couleur, éclat, dureté, chaleur spécifique), soit chimiques (nature des produits d'oxydations, oxydes graphitiques); ces différences sont telles que, selon une observation très juste de M. Berthelot, si nous ne savions,

1. A cet exposé des recherches relatives à l'équivalent du carbone, nous devrions ajouter le résumé des récentes expériences de M. Schutzemberger sur les équivalents de divers corps simples : Il semble résulter de ces travaux que l'équivalent du carbone, ainsi que celui de l'oxygène, ne peut être représenté par un nombre absolument fixe : Dans la crainte de ne pas rendre exactement la pensée de l'auteur, nous n'en dirons pas davantage : le récit de ces expériences si importantes par les conclusions auquelles elles peuvent conduire, n'a pas encore été publié.

par des moyens très simples, transformer ces trois substances en des dérivés communs, quel que soit le point de départ, par exemple en oxyde de carbone, en acide carbonique, en acétylène, nous serions portés à croire que ces trois corps sont des éléments différents, comme le soufre, par exemple, est différent du sélénium et du tellure; il suffit d'ailleurs de se rappeler quelle longue série de travaux a été nécessaire pour démontrer que le diamant est bien réellement du carbone. Le diamant, le carbone amorphe et le graphite sont assez dissemblables pour que l'on doive les regarder comme correspondant à des états *polymériques* multiples d'un même élément inégalement condensé : rappelons, à cet égard, l'énorme différence des chaleurs spécifiques aux températures ordinaires. Au contraire, les diverses variétés de graphite présentent entre elles des analogies étroites, correspondant à celles qu'on observe entre les diverses variétés de soufre (qui ont toutes sensiblement la même chaleur spécifique), et même entre le phosphore rouge et le phosphore blanc. Les divers graphites correspondraient donc à des états *isomériques* d'un même élément également condensé.

On peut donc se demander s'il est possible de connaître l'équivalent ou le poids atomique des carbones, graphite, diamant ou amorphe : on comprend ce que signifie ce mot d'équivalent, qui perd, dans cette acception, sa signification rigoureuse habituelle : il s'agit simplement de savoir à quelles condensations répond la formation de ces corps.

M. Brodie présente à ce sujet les observations suivantes (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CXIV, p. 6; nouvelle série, t. XXXIX). Il compare l'oxyde graphitique qu'il a découvert et auquel il assigne la formule $\text{C}^{11}\text{H}^{4}\text{O}^{5}$ [1] à la substance $Si^4H^4O^5$ obtenue par MM. Buff et Wœhler avec le silicium graphitoïde, il admet, d'après certaines analogies entre ces deux corps, que dans l'oxyde graphitique, 4 atomes de l'élément graphite, désigné par lui sous le nom de *graphone*, sont combinés de la même façon que les 4 atomes de silicium, à H^4 et O^5, dans la combinaison précédente : le symbole Gr représenterait donc le quart de C^{11}, soit 33 grammes. L'oxyde graphitique deviendrait $Gr^4H^4O^5$. Il remarque, en outre, que le poids atomique 33, multiplié par la chaleur spécifique 0,201, fournit, en effet, le produit 6,6, conforme à la loi de Dulong. A ces considérations on peut faire les objections suivantes : Les rapprochements entre l'oxyde graphitique et l'anhydride siliciformique sont assez arbitraires, d'une part; de l'autre, l'équivalent du silicium a été changé depuis les recherches de Wœhler, et la formule assignée par lui à la substance en question a été également modifiée.

Si l'on s'en tient à la loi de Dulong pour chercher à représenter l'équivalent des diverses variétés de carbone, on trouve qu'en multipliant par le poids atomique 12 les chiffres obtenus pour les chaleurs spécifiques à des températures peu élevées, les résultats suivants :

Diamant	1,76
Graphite	2,4
Charbon de cornue	2,4
Noir animal purifié	3,13
Charbon de bois	2,9

1. C = 12.

nombres très différents entre eux, et très éloignés du produit théorique 6,6. Pour obtenir à peu près le nombre voulu par la loi de Dulong, il faudrait doubler le poids atomique du carbone dans le noir animal, le tripler dans le graphite et le charbon de cornue, le quadrupler dans le diamant : tels sont les rapports de condensation que nous permet de deviner la loi de Dulong; ces notions sont encore vagues : il ne faut pas du reste envisager l'intéressante relation découverte par Dulong entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques, comme une loi absolue : elle ne saurait avoir ce caractère, puisque les chaleurs spécifiques sont variables avec la température. En ce qui concerne le carbone, ces variations sont telles que, d'après les recherches de Weber, le carbone, sous ses différentes formes, satisfait à peu près à la loi de Dulong (voir page 43), pourvu qu'on élève sa température vers 1000°. (Voir Berthelot, Sur les états du carbone, *Ann. de chim. et de phys.*, 4e série, t. XIX, p. 392.)

COMBINAISONS

DU CARBONE AVEC LES MÉTALLOÏDES

Le carbone forme avec l'oxygène deux combinaisons importantes : l'oxyde de carbone CO, et l'acide carbonique CO^2. A côté de ces deux corps peuvent se ranger des substances encore peu étudiées, telles que le sous-oxyde $n(C^4O^3)$, dont nous dirons quelques mots. Entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, se placerait l'oxyde intermédiaire C^2O^3, qui n'a pas été isolé ; l'acide oxalique peut être considéré comme l'hydrate de cet oxyde :

$$C^4H^2O^8 = (C^2O^3)^2 + H^2O^2;$$

l'histoire de cet acide appartient à la chimie organique.

Le carbone se combine également au soufre, en formant le sulfure de carbone CS^2, qui correspond à l'acide carbonique, et divers autres sulfures ; aux éléments halogènes, qui produisent divers iodures, bromures et chlorures de carbone ; uni à l'azote, il donne naissance au cyanogène, dont le rôle chimique est analogue à celui d'un corps simple ou d'un radical, et qui mérite, à ce titre, un chapitre spécial. Nous passerons enfin en revue diverses combinaisons plus complexes, telles que les oxychlorure, oxysulfure de carbone, COCl, et COS, et un certain nombre d'autres substances, dont l'étude ne fait point partie de la chimie organique proprement dite.

OXYDE DE CARBONE

Formule	= CO
Equivalent	= 14
Équivalent en volumes. .	= 2
Poids du litre.	= 1,254
Densité.	= 0,968

HISTORIQUE.

L'oxyde de carbone fut isolé pour la première fois par Priestley, qui l'obtint en

calcinant du charbon avec de l'oxyde de zinc, expérience dans laquelle il croyait trouver une preuve en faveur de la théorie du phlogistique : il n'a pas étudié la composition de l'oxyde de carbone, et ne lui a pas donné de nom particulier. Plus tard Cruikshank (1801) et Woodhouse déterminèrent exactement sa nature. Les expériences de Woodhouse, professeur à l'université de Pensylvanie, répétées à Paris par Clément et Desormes, ont fait voir que *l'acide carboneux* [1], comme on l'a souvent désigné à cette époque, peut être préparé par l'action de l'acide carbonique sur le charbon au rouge : il fut également constaté que la combustion de l'oxyde de carbone, dans l'eudiomètre de Volta, fournit de l'acide carbonique, et que par suite ce gaz doit être considéré comme une combinaison du carbone avec une quantité d'oxygène moindre que celle qui existe dans l'acide carbonique. (Voir *Gilbert's Annalen*, t. IX, 425 ; *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVIII.)

MODES DE FORMATION ET PRÉPARATION.

Les modes de formation de l'oxyde de carbone sont fort nombreux. Ce gaz est le produit de la combustion incomplète de toutes les espèces de charbon. La réduction de l'acide carbonique par le charbon ou les métaux, la réduction des oxydes métalliques par le charbon, l'action de la vapeur d'eau sur le charbon porté au rouge, la décomposition par la chaleur de certaines substances organiques, soit seules, soit en présence de l'acide sulfurique, etc., sont autant de moyens qui permettent de l'obtenir en grande quantité.

On emploiera pour le préparer l'un des procédés suivants :

1. Un courant d'acide carbonique est dirigé au travers d'un tube de porcelaine ou de fer contenant du charbon de bois ou du coke, et chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère. Le gaz carbonique est transformé selon la réaction

$$CO^2 + C = 2CO,$$

et la transformation est totale à la condition que le courant soit suffisamment lent, ou la colonne de charbon assez longue. Le gaz carbonique double de volume en se changeant en oxyde de carbone.

On peut également réduire par le charbon l'acide carbonique combiné aux bases : c'est ainsi que la calcination d'un mélange composé de 6 parties de carbonate de chaux et de 1 partie de charbon fournit un abondant dégagement de gaz oxyde de carbone. Ces réactions très-simples sont utilisées industriellement : lorsque de l'air passe au travers d'une longue colonne de charbon chauffé au rouge, il se produit dans la première portion de cette colonne une combustion complète du charbon, c'est-à-dire un dégagement d'acide carbonique, lequel est réduit plus loin, de sorte qu'on recueille en définitive un mélange d'oxyde de carbone et d'azote.

M. Dumas a fait de cette expérience une étude approfondie (*Comptes rendus*, LXXV, p. 511), dans le but de contrôler une assertion de Dubrunfaut, d'après lequel la réaction $CO^2 + C = CO$ ne pourrait se produire qu'avec de l'acide carbonique hu-

1. Ou gaz *oxyde carbonique* (Berzélius). La dénomination d'*acide carboneux* a été proposée aussi pour l'acide oxalique (Dœbereiner).

mide : or, M. Dumas, en s'entourant de toutes les précautions convenables, est arrivé aux conclusions suivantes :

1° L'acide carbonique absolument sec, passant sur le charbon entièrement privé d'hydrogène, se convertit au rouge cerise en oxyde de carbone ;

2° Si le charbon est en excès, l'acide carbonique disparaît tout en entier et est remplacé par de l'oxyde de carbone pur ;

3° Le charbon qui n'a pas été purifié de toute trace d'hydrogène par le chlore peut fournir dans ces conditions un gaz renfermant une faible dose d'hydrogène.

Voici d'ailleurs la composition des gaz recueillis aux divers intervalles de l'expérience (charbon non purifié par le chlore).

	I	II	III.	IV.	V.	VI.
Acide carbonique	0	0	0	2	3	12
Oxyde de carbone	56	124	119	68,5	116	105,8
Gaz non absorbable par la potasse et inflammable	1	1	1	0,5	1	0,2
	57	125	120	71,0	120	118,0

On voit que l'oxyde de carbone degagé était sensiblement pur tant que la proportion de charbon s'est trouvée suffisante.

La décomposition de l'acide carbonique par le charbon est en contradiction apparente avec le principe du travail maximum. En effet, la formation de l'acide carbonique CO^2 à partir du carbone amorphe dégage $+ 48^{Cal},5$, tandis que celle de C^2O^2 ne dégage que $28^{Cal},8$: la réaction $CO^2 + C = 2CO$ est donc accompagnée d'une absorption de près de 20^{Cal}. Ce fait s'explique simplement si l'on songe que l'acide carbonique est dissocié, à la température où se fait l'expérience, en oxygène et oxyde de carbone : c'est donc l'oxygène lui-même qui réagit sur le charbon en excès, et produit de l'oxyde de carbone avec dégagement de chaleur : par suite, l'équilibre existant entre les trois gaz, acide carbonique non décomposé, oxygène et oxyde de carbone, se trouve détruit, et une nouvelle proportion d'acide carbonique peut être décomposée, de manière à reproduire le même cycle de réactions. D'ailleurs la décomposition peut être limitée par la dissociation de l'oxyde de carbone lui-même, comme nous le verrons plus loin (Berthelot, *Méc. chim.*, II, 452).

2. Un certain nombre de métaux réduisent l'acide carbonique, comme le fait le charbon ; c'est ce qui a lieu par exemple avec le fer chauffé au rouge : mais ici la décomposition n'est que partielle. Voici les chiffres trouvés par M. Dumas, avec un mélange de tournure et de limaille de fer, fortement chauffé et traversé par un courant très lent d'acide carbonique :

	I.	II.	III.	IV.	V	VI.	VII.	VIII
Acide carbonique.....	20	48	43	36,7	20,9	45,0	26,8	42,0
Oxyde de carbone	101	85	82,5	89,0	95,0	94,9	83,0	82,9
Gaz non absorbable....	1	1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1
	122	134	126,0	126,0	116,0	140,0	110,0	125,0

La différence entre cette réaction et celle qu'exerce le charbon sur le même gaz s'explique aisément : dans le second cas, l'oxygène provenant de la dissociation de l'acide carbonique se trouve en présence d'un excès de charbon, et par suite peut reproduire de l'oxyde de carbone : avec le fer au contraire, l'oxyde formé tend à régénérer l'acide carbonique, en agissant sur l'oxyde de carbone ; il se produit donc des mélanges variables de ces deux gaz.

3. L'acide carbonique peut encore être réduit de diverses façons avec mise en liberté d'oxyde de carbone : par exemple par l'hydrogène sulfuré au rouge :

$$CO^2 + HS = CO + S + HO$$

(Köhler, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1878, p. 205). D'après Leeds (*Deutsch. chem. Ges.* 1879, p. 1834), le phosphore humide réduirait lentement l'acide carbonique à froid avec production d'acides phosphoreux, phosphorique, d'hydrogène phosphoré et d'oxyde de carbone. Selon Horsford, on obtiendrait encore de l'oxyde de carbone dans la réduction lente de l'acide carbonique par un mélange de sulfate ferreux et de phosphate de soude en présence d'un peu d'eau. (*Wiener Anzeiger*, 1873, p. 91.)

4. Un courant de vapeur d'eau passant sur du charbon chauffé au rouge, fournit de l'oxyde de carbone mêlé d'hydrogène. Au point de vue thermique, cette réaction donne lieu à des remarques analogues à celles que nous avons présentées plus haut.

D'après Bunsen, le mélange gazeux ainsi produit contient à la fois de l'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, et de l'hydrogène carboné.

5. La réduction des oxydes métalliques par le charbon est encore une source d'oxyde de carbone : c'est ce qu'on peut constater par exemple en chauffant du charbon pulvérisé avec de l'oxyde de zinc :

$$ZnO + C = CO + Zn.$$

La réduction des oxydes facilement réductibles produit en général de l'acide carbonique : tel est le cas de l'oxyde de cuivre. Au contraire les autres oxydes, que le charbon ne réduit qu'à haute température, perdent leur oxygène en grande partie à l'état d'oxyde de carbone : ce qui s'explique d'ailleurs, puisque l'acide carbonique est lui-même réduit par le charbon fortement chauffé. La fabrication du fer dans les hauts fourneaux, par réduction de l'oxyde avec le charbon, donne naissance à une grande quantité d'oxyde de carbone. Voici par exemple une analyse, faite

par Bunsen (*Méth. Gazom.*, p. 107), d'un gaz puisé à 2 mètres au-dessus de l'ouvrage dans un haut fourneau de Schœnstein, alimenté au charbon de bois :

Oxyde de carbone. . .	35,84
Hydrogène	1,29
Azote.	62,87
	100,00

Ici la production d'oxyde de carbone est due principalement à la réduction de l'acide carbonique qui, formé au voisinage des tuyères où l'air est en grand excès, se trouve ensuite réduit, par son passage à travers du charbon porté à une haute température. L'oxyde de carbone ainsi formé joue un rôle essentiel, comme agent réducteur, dans la désoxydation du minerai : les gaz qui s'échappent du gueulard sont cependant encore très riches en oxyde de carbone, à tel point qu'on utilise aujourd'hui la chaleur développée par leur combustion, soit pour chauffer l'air introduit par les tuyères, soit même pour actionner les chaudières des machines soufflantes.

6. *Décomposition de l'acide oxalique.* — La réaction généralement utilisée pour préparer l'oxyde de carbone pur dans les laboratoires, consiste à détruire l'acide oxalique en le chauffant avec un excès d'acide sulfurique concentré (Dœbereiner). La décomposition

$$C^4H^2O^8 = 2CO^2 + 2CO + H^2O^2$$

est favorisée par la présence de l'acide sulfurique qui s'empare de l'eau mise en liberté; mais elle peut se produire en réalité avec le concours de la chaleur seule vers 190°. La volatilisation simultanée de l'acide oxalique rendrait ce mode de préparation peu commode, tandis qu'avec l'acide sulfurique le dégagement est facile à régler : il commence à devenir rapide lorsque l'acide oxalique est à peu près complètement dissous.

On voit qu'on obtient ainsi volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; pour séparer le premier de ces gaz, on fait barboter le mélange dans des flacons laveurs à potasse, et on sèche dans l'acide sulfurique. L'absorption de l'acide carbonique par les solutions alcalines n'est généralement pas complète quand le courant gazeux est un peu rapide : si donc on veut avoir de l'oxyde de carbone tout à fait pur, on le fera dissoudre dans une solution acide de protochlorure de cuivre, qui laisse échapper complètement l'acide carbonique ; en chauffant ensuite doucement cette solution, on en dégage l'oxyde de carbone, que l'on fait passer à travers un flacon laveur à eau ou à potasse, pour absorber un peu d'acide chlorhydrique entraîné ; puis on le sèche sur l'acide sulfurique.

M. Chevrier (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 138) modifie la préparation usuelle, par l'acide oxalique, en faisant passer le mélange CO et CO^2 dégagé de l'acide oxalique, sur du charbon chauffé au rouge : la combinaison des deux procédés permet d'obtenir, comme on le voit, une dose d'oxyde de carbone triple de celle que fournit l'acide oxalique par la méthode habituelle.

L'acide formique et beaucoup d'autres matières organiques se dédoublent en dégageant de l'oxyde de carbone :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2.$$

Cette réaction se produit vers 260° en tubes scellés. On obtient à la fin un peu d'acide carbonique et d'hydrogène (Berthelot). Rappelons qu'au contact de la mousse de platine, à 250°, c'est ce dernier mode de décomposition que subit l'acide formique :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2.$$

En présence de l'acide sulfurique, l'acide formique dégage à basse température, de l'oxyde de carbone très pur. On peut même invoquer cette réaction pour expliquer l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, celui-ci se décomposant d'abord en acide carbonique et formique.

Signalons encore, comme sources d'oxyde de carbone, la décomposition des formiues par la chaleur : un mélange d'acide oxalique et de glycérine fournit à 135° un abondant dégagement de ce gaz (Lorin, *Comptes rendus*, LXXVII, p. 129).

L'acide formique concentré se dédouble avec production d'oxyde de carbone lorsqu'on fait agir sur lui l'acide oxalique déshydraté, les formiates de potasse ou de soude desséchés, les acétates de potasse ou de soude. Avec les formiates, la réaction se produit régulièrement vers 150 ou 155°, et peut s'expliquer par la formation d'un formiate acide dédoublé lui-même de la manière suivante :

$$C^2HKO^4.\ C^2H^2O^4 = C^2HKO^4 + H^2O^2 + C^2O^2.$$

7. *Décomposition du ferrocyanure de potassium.* — Un autre procédé commode de préparation de l'oxyde de carbone consiste à chauffer le ferrocyanure de potassium cristallisé et pulvérisé, avec huit ou dix fois son poids d'acide sulfurique concentré. (Fownes, *Ann. d. Chem. und Pharm.*, t. XLVIII p. 38; Grimm et Randohr, *ibid.*, XCVIII, p. 127). Cette réaction peut être formulée comme il suit :

$$(C^2Az)^3FeK^2.3HO + 6SO^4H + 3HO = 6CO + 3(SO^4AzH^4) + 2SO^4K + SO^4Fe.$$

On peut admettre que l'acide sulfurique réagissant sur le ferrocyanure met d'abord en liberté de l'acide cyanhydrique et des sulfates de potasse et de fer :

$$Cy^3FeK^2 \text{ ou } (C^2AzK)^2C^2AzFe + 3SO^4H = SO^4Fe + 2SO^4K + 3C^2AzH;$$

l'acide cyanhydrique naissant se dédouble ensuite, en présence des éléments de l'eau, en ammoniaque qui se combine et oxyde de carbone qui se dégage.

$$C^2AzH + 2HO = AzH^3 + 2CO.$$

Cette méthode fournit un gaz assez pur, mélangé seulement de très peu d'acide carbonique, et quelquefois de vapeurs cyanhydriques : on le purifie donc à travers une solution alcaline. Il convient de ne chauffer le mélange que juste assez pour le liquéfier : si l'on dépasse ce point, l'acide sulfurique en excès réagissant sur le sulfate ferreux, le transforme en sulfate ferrique et se trouve lui-même réduit à l'état d'acide sulfureux.

8. *Production d'oxyde de carbone par l'action de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse.* — La formation d'oxyde de carbone pendant l'absorption de l'oxygène

par le pyrogallate de potasse a été signalée par Calvert (*Comptes rendus*, LVII, p. 873), par Cloëz (*ibid.*, 875), et par Boussingault (*ibid.*, 885).

D'après Calvert, lorsqu'on fait agir l'oxygène sur le pyrogallate de potasse, au bout de quelque temps l'absorption cesse ; il reste un résidu en grande partie composé d'oxyde de carbone, et ne renfermant pas d'hydrogène carboné : ainsi dans dix expériences on a trouvé une dose d'oxyde de carbone comprise entre 1.99 et 2 p. 100 de la dose d'oxygène employée : le dégagement maximum d'oxyde de carbone paraissait être obtenu avec des solutions renfermant équivalents égaux d'acide pyrohallique et d'alcali, ou un léger excès d'alcali.

M. Cloëz arrive à des résultats semblables ; voici le résultat d'une expérience :

Oxygène employé	$0^{lit},3206$.
Acide pyrogallique	2^{gr}
Eau.	8^{gr}
KO dissoute dans deux fois son poids d'eau.	4^{gr}

Après quatre heures, le résidu gazeux mesurait $0^{lit},0437$ soit 3.546 pour 100, et contenait 0,01137 d'oxyde de carbone.

M. Boussingault a obtenu dans diverses analyses 3.41, 1.02, 0.4 de gaz combustible pour 100 d'oxygène absorbé : il rappelle à ce propos deux analyses de l'air faites par Bunsen, dans lesquelles ce savant a trouvé :

	Par le pyrogallate	Par combustion.
Azote.	79.14	79.04
Oxygène	20.86	20.96

Ainsi, par suite de ce dégagement d'oxyde de carbone, l'azote se trouve augmenté dans les analyses de l'air faites avec l'acide pyrogallique, ce qui n'infirme nullement la méthode d'ailleurs, tant qu'il s'agit de mesurer rapidement à quelques millimètres près l'oxygène d'un mélange gazeux : le dégagement d'oxyde de carbone est en effet très lent. D'après M. W. Thomas, pour diminuer autant que possible cette cause d'erreur dans le dosage de l'oxygène, il convient d'employer un grand excès de potasse (*Chemical News*, XXXV, p. 191).

Diverses autres substances analogues absorbent également l'oxygène au contact des alcalis en dégageant des traces d'oxyde de carbone : tel est le cas des gallates alcalins (100^{cc} d'oxygène absorbé ont laissé 1.38 d'oxyde de carbone), et du tannin en présence de la potasse (Boussingault).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

1. L'oxyde de carbone est un gaz incolore, sans saveur ni odeur. Sa densité est très-voisine de celle de l'azote, soit 0,96799 (Wrede), par rapport à l'air, ou 14 par rapport à l'hydrogène (densité théorique, 0,970). Le poids du litre est donc $1^{gr},254$.

Entre 0° et 100° son coefficient de dilatation est sensiblement égal à celui de l'air, 0,003668 (Regnault).

L'oxyde de carbone a été longtemps rangé parmi les gaz réputés permanents. Andrews (*Report of British Assoc.* 1861) a observé qu'il conservait l'état gazeux

même lorsque, après l'avoir refroidi dans l'acide carbonique solide, on le réduisait au $\frac{1}{278}$ de son volume primitif; mais M. Cailletet, à l'aide de son appareil aujourd'hui classique, a montré que, refroidi à 29° dans l'acide sulfureux, puis comprimé à 300 atmosphères et brusquement détendu, l'oxyde de carbone prend, grâce au froid produit par la détente, l'aspect d'un brouillard très manifeste, persistant 2 à 3 secondes : sa liquéfaction a donc lieu à peu près dans les mêmes circonstances que celle de l'oxygène. (*Comptes rendus*, LXXXV, p. 1213.)

2. *Chaleur spécifique*. — La chaleur spécifique en poids de l'oxyde de carbone entre 200° et la température ordinaire est égale, d'après Regnault, à 0,2450; soit pour la chaleur spécifique moléculaire ($C^2O^2 = 28$ gr), à pression constante, 6,86; M. E. Wiedemann a trouvé 6,79 entre 25 et 100°. Cette quantité est donc à peu près égale à la chaleur spécifique moléculaire (6,82) de l'hydrogène et des gaz simples ou des gaz composés formés sans condensation : l'oxyde de carbone se trouve rangé, d'après cette importante propriété, dans la catégorie des gaz formés sans condensation, tels que le bioxyde d'azote et l'acide chlorhydrique. Ce fait intéressant a permis, comme nous l'avons vu, de calculer la chaleur spécifique de la vapeur de carbone.

MM. Mallard et Lechatelier ont constaté, en ajoutant au mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'oxygène, des proportions variables d'azote, d'oxygène et d'oxyde de carbone, que la température de combustion ne change pas lorsqu'on remplace un volume quelconque de l'un de ces gaz par un égal volume de l'un des autres: il semble donc résulter de ce fait que les chaleurs spécifiques de l'oxygène, de l'azote et de l'oxyde de carbone, égales entre elles aux températures ordinaires, le sont encore aux températures élevées que développe la combustion (*Comptes rendus*, XCIII, p. 1015).

3. *Solubilité*. — L'oxyde de carbone est très peu soluble dans l'eau. Voici les résultats obtenus par Bunsen, avec du gaz préparé par la réaction de l'acide sulfurique pur sur le formiate de magnésie.

	Température.	Coefficients trouvés.	Coefficients calculés.	Différences.
1......	5°8	0,028636	0,028691	+ 0,000055
2......	8,6	0,027125	0,027069	— 0,000056
3......	9,0	0,026855	0,026857	+ 0,000002
4......	17,4	0,023854	0,023642	— 0,000212
5......	18,4	0,023147	0,023414	+ 0,000267
6......	22,0	0,022907	0,022863	— 0,000044

Ces nombres ont été déterminés au moyen de l'absorptiomètre imaginé par Bunsen : les coefficients d'absorptions ont les volumes de gaz réduits à 0° et à la pression 760, qui sont absorbés par l'unité de volume d'un liquide dans les

mêmes conditions de température et de pression. Les coefficients calculés correspondent à la formule d'interpolation

$$C = 0,032874 - 0,00081632t + 0,000016421t^2,$$

obtenue en prenant pour le calcul des constantes les moyennes des expériences 1,2,3 — 2,3,4,5 — 4,5,6.

Voici maintenant, d'après le même auteur, les coefficients d'absorption de l'oxyde de carbone dans l'alcool : le nombre trouvé est environ dix fois plus fort que les précédents et sensiblement constant entre 0° et 25° : la moyenne est égale à 0.20443.

	Température.	Coefficients trouvés.	Écarts de la moyenne.
1..................	2°0	0,20356	— 0,00087
2....................	7,0	0,20526	+ 0,00083
3....................	12,9	0,20416	— 0,00027
4....................	16,2	0.20566	+ 0,00123
5....................	19,2	0,20341	— 0,00102
6....................	24,0	0,20452	+ 0,00009

(Bunsen, *Méthodes gazométriques*, p. 138-139.)

4. *Spectre de l'oxyde de carbone.* — Le spectre fourni par l'oxyde de carbons dans un tube de Geissler, présente les bandes suivantes (longueurs d'onde de la partie gauche des bandes vers le violet) :

607.8
560.7
519.7
483.4
450.9

(Voir Wüllner, *Pogg. Ann.*, t. CXLIV, p. 481).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'oxyde de carbone est un corps neutre ; il se comporte dans beaucoup de cas comme un composé incomplet, et peut s'unir par addition à divers corps simples ou composés, à la manière d'un radical; c'est ce qui lui a fait donner quelquefois le nom de *carbonyle :* il jouit de propriétés réductrices énergiques ; tels sont les deux points saillants de son histoire chimique.

1. *Action de la chaleur. Dissociation.* — L'oxyde de carbone est dissocié par la chaleur. Voici à l'aide de quel artifice M. Henri Sainte-Claire Deville a réussi à le démontrer (*Comptes rendus*, LIX, 873) (fig. 26).

Dans un fourneau à réverbère est disposé un tube de porcelaine PP′, traversé

lui-même par un tube concentrique de laiton argenté à parois minces LL′, de 8 millimètres de diamètre : Le tube de porcelaine est parcouru par un courant lent d'oxyde de carbone (4 à 6 litres par heure), et le tube métallique par un

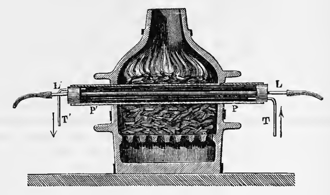


Fig. 26.

courant d'eau froide. Cette ingénieuse disposition permet donc, dans un étroit espace, d'avoir deux surfaces concentriques, l'une chauffée à une température très élevée, l'autre voisine de la température ordinaire. Dans le cas de l'oxyde de carbone, la dissociation met en liberté du carbone et de l'oxygène : Une partie du charbon, rencontrant la paroi froide, s'y condense, et se trouve préservée de la combustion : quant à l'oxygène, il régénère de l'acide carbonique au contact de l'oxyde de carbone : on recueille en effet à l'extrémité du tube T une quantité d'acide carbonique en rapport avec le poids du charbon déposé. Comme on pouvait s'y attendre, le dépôt de charbon a lieu principalement à la partie inférieure du tube de laiton; les portions de gaz directement en contact avec les parois inférieures du tube de porcelaine s'échauffant fortement, s'élèvent en entraînant vers l'axe du tube les produits de la décomposition.

Il résulte de ces expériences que le gaz oxyde de carbone, en passant sur du charbon fortement chauffé, doit fournir un peu d'acide carbonique : c'est ce que M. Deville vérifie aisément en remplissant de noir de fumée purifié un tube de verre taré, qu'il chauffe autant que le verre le permet et dans lequel il fait passer un courant d'oxyde de carbone : on observe ainsi qu'il se condense dans les tubes à potasse qui suivent le tube chauffé une certaine dose d'acide carbonique, tandis que le noir de fumée contenu dans le tube augmente de poids, par suite du dépôt de carbone. Dans un tube de verre, qu'il n'est guère possible de chauffer au delà de 500°, les résultats sont peu sensibles : on les rend plus manifestes en employant un tube de porcelaine contenant du noir de fumée disposé dans une nacelle que l'on peut peser avant et après le passage du gaz.

Ces observations conduisent à cette conséquence singulière que l'expérience vérifie : comme l'acide carbonique est lui-même dissociable en oxygène et oxyde de carbone, il s'ensuit qu'un mélange d'oxygène et d'acide carbonique chauffé au rouge peut donner de l'oxyde de carbone. Ceci explique pourquoi la combustion du charbon dans un excès d'oxygène ne fournit jamais, quoi qu'on fasse, de l'acide carbo-

nique pur, mais bien des mélanges en proportions variables d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; c'est ce qu'ont vérifié MM. Dumas et Stas, et tous ceux qui ont fait brûler du charbon dans l'oxygène, soit pour des expériences analytiques, soit pour des mesures de chaleur de combustion.

2. *Action de l'oxygène.* — L'oxyde de carbone brûle dans l'oxygène ou dans l'air, avec production d'acide carbonique. La combustion est totale lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique dans un eudiomètre contenant 2 volumes d'oxyde de carbone et 1 volume d'oxygène : l'acide carbonique résultant occupe 2 volumes.

L'inflammation a lieu en présence d'un fil de platine chauffé même bien au-dessous du rouge : la mousse de platine détermine l'explosion à la température ordinaire : il en est de même du noir de platine, qui rougit dans le mélange gazeux avant d'en déterminer l'inflammation, comme dans le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène.

M. Van Kerckoff (*Arch. Néerlandaises*, VII, 250) a étudié la combustion lente des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène au contact de corps poreux divers, tels que l'asbeste platiné, la pierre ponce purifiée, la terre de pipe. Il a trouvé que l'asbeste platiné détermine l'oxydation dès la température ordinaire; la pierre ponce et la terre de pipe ne produisent point d'effet appréciable à la température ordinaire, ni à 80°-90°, si l'expérience est de courte durée : l'oxydation devient manifeste au bout d'un temps très long. Sous l'influence de l'élévation de température, la pierre ponce devient plus rapidement active que la terre de pipe. Dans ces essais, souvent l'acide carbonique formé ne peut être mis en évidence parce qu'il reste emprisonné dans la substance poreuse.

L'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène en présence du palladium hydrogéné a été signalée par Baumann.

D'après Traube (*Deuts. chem. Gesell.*, tome XV, page 2325), cette oxydation aurait lieu par l'intermédiaire du bioxyde d'hydrogène, formé par l'oxygène au contact de l'hydrure de palladium; ce bioxyde d'hydrogène dégageant son oxygène, changerait l'oxyde de carbone en acide carbonique. D'ailleurs l'eau oxygénée seule n'oxyde pas l'oxyde de carbone.

La flamme de l'oxyde de carbone est bleue : son éclat augmente beaucoup lorsqu'elle est produite sous pression (Frankland). Elle devient d'un jaune rougeâtre si le gaz a été chauffé avant d'être enflammé.

Davy a remarqué que la combustion est peu rapide quand le gaz a été suffisamment raréfié. Dans les mélanges tonnants contenant une proportion convenable de gaz inerte, la combustion finit par ne plus se propager (Demondésir et Schlœsing). Au voisinage de cette limite, on voit se produire dans la masse gazeuse des flammes bleues de formes arrondies, se déplaçant avec une certaine lenteur, sans propager l'inflammation rapide dans toute la masse.

D'après Dalton, l'étincelle électrique cesse de déterminer l'explosion dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, lorsque ce mélange contient moins du cinquième et plus des 14/15 de son volume d'oxyde de carbone, limite d'ailleurs un peu variable avec l'intensité de l'étincelle. M. Berthelot a vérifié ces indications (*Méc. chimique*, t. II, p. 343) et a trouvé que pour un même mélange

limite, la combustion peut être soit complète, soit plus ou moins incomplète. Ainsi un mélange de :

CO.	18,6
O. . . . , ...	81,4

a brûlé dans un cas avec formation complète d'acide carbonique, tandis que dans un autre cas, il s'est formé seulement 10,0 d'acide carbonique. On arrive à des résultats semblables en opérant avec des mélanges où l'oxyde de carbone est prédominant, ou bien en présence d'un excès d'acide carbonique. Le gaz excédant agit dans ces circonstances comme matière inerte et produit par suite une action réfrigérante.

Le même auteur a vu d'ailleurs que la combinaison peut se produire sans explosion, à l'aide d'une série prolongée d'étincelles, même au-dessous des limites de combustion explosive. Par exemple, un mélange constitué par :

CO.	13,0
O.	87,0

se combine sous l'influence de fortes étincelles et forme au bout d'une minute, 6,5 d'acide carbonique; au bout de 5 minutes 13,0, c'est-à-dire qu'après ce temps, l'oxydation de l'oxyde de carbone a été complète. Des mélanges renfermant 8,0 et 5,0 d'oxyde de carbone ont fourni des résultats semblables. Il en est de même avec les mélanges dans lesquels l'oxyde de carbone est en excès, l'oxygène ne formant par exemple que 3,3 et 1,0 centième du gaz total; mais dans ce dernier cas, l'oxydation complète exige un temps plus long.

H. B. Dixon a trouvé que l'étincelle électrique ne détermine pas l'inflammation dans un mélange parfaitement sec d'oxyde de carbone et d'oxygène : la présence d'une trace de vapeur d'eau serait nécessaire pour que la combustion eût lieu; Cet auteur est donc conduit à supposer que l'oxyde de carbone en présence de l'oxygène et d'une trace d'eau, à haute température, décompose l'eau, et se change en acide carbonique, tandis que l'hydrogène s'unit à l'oxygène. Il confirme cette hypothèse par des expériences sur la combustion incomplète des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène et sur la rapidité d'explosion des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène en présence de doses variables de vapeur d'eau. (*Chem. News*, t. XLVI, p. 151 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 209).

5. *Composition de la flamme.* — Si l'on examine la flamme d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, s'échappant de l'ouverture d'un chalumeau avec une pression de quelques millimètres, on constate qu'elle présente la forme de deux cônes, l'un enveloppant l'autre, et ayant tous deux pour base la section d'ouverture du chalumeau : le cône extérieur est d'un bleu très vif, surtout à la base, tandis que la partie supérieure est peu colorée, ou un peu jaunâtre. Dans le cône intérieur, il n'y a pas de combustion. H. Sainte-Claire Deville analyse la composition de cette flamme de la manière suivante (*Leçons sur la dissociation*) (fig. 27) :

Le mélange combustible débité par un chalumeau entoure un tube d'argent mince, de 1 centimètre environ de diamètre, et percé d'un trou qui se trouve au milieu du tube dans sa partie inférieure et dans l'axe de la flamme : un courant

d'eau, convenablement réglé par un robinet, traverse le tube et détermine, par l'intermédiaire du trou percé dans le tube d'argent, une aspiration aux dépens des gaz de la flamme : ceux-ci, instantanément refroidis, sont donc entraînés avec le courant d'eau qui les porte sur une cuve à eau, puis dans une éprouvette, au moyen d'une disposition qu'il est très-facile de comprendre à l'inspection de la figure.

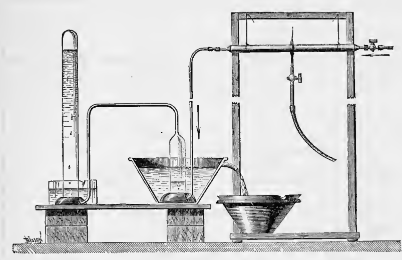


Fig. 27.

La cuve et l'éprouvette sont remplies d'une solution alcaline qui permet d'absorber l'acide carbonique. On a la précaution d'ajouter au mélange gazeux combustible une petite dose d'azote, 2 à 3 centièmes : comme cet azote se retrouve dans le résidu analysé, on peut ainsi facilement connaître les proportions de gaz oxygène et oxyde de carbone qui se sont combinées. L'azote de l'air, qui se diffuse dans la flamme, fausse légèrement les résultats, en donnant des nombres trop forts pour les quantités de gaz combinées :

Voici le résumé de ces expériences.

Section de l'ouverture du chalumeau. . . .	5^{mmq}.
Dépense du mélange combustible.	47^{cc} par seconde
Pression du gaz à la sortie.	$1^{mm},4$
Hauteur de la flamme.	67 à 70^{mm}.

HAUTEUR de la prise du gaz au-dessus de l'ouverture du chalumeau.	COMPOSITION DES GAZ.		DÉSIGNATION des températures correspondantes.
67 millimètres	Oxyde de carbone	0,20	Fusion de l'argent ou au-dessus.
	Oxygène	21,30	
	Azote	78,50	
		100,00	
54 millimètres	Oxyde de carbone	6,20	Fusion de l'or.
	Oxygène	28,10	
	Azote	65,70	
		100,00	
44 millimètres	Oxyde de carbone	10,00	Platine presque blanc.
	Oxygène	20,00	
	Azote	70,00	
		100,00	
35 millimètres	Oxyde de carbone	17,30	Platine blanc.
	Oxygène	24,80	
	Azote	57,90	
		100,00	
28 millimètres	Oxyde de carbone	19,40	Platine très blanc.
	Oxygène	26,50	
	Azote	54,10	
		100,00	
18 millimètres	Oxyde de carbone	29,00	Platine éblouissant.
	Oxygène	25,10	
	Azote	45,90	
		100,00	
15 millimètres	Oxyde de carbone	40,00	Commencement de fusion du platine.
	Oxygène	32,90	
	Azote	27,10	
		100,00	
12 millimètres	Oxyde de carbone	47,00	Le platine fond.
	Oxygène	36,00	
	Azote	17,00	
		100,00	
10 millimètres, un peu au-dessus du cône intérieur	Oxyde de carbone	55,30	Le platine fond très vite. — Étincelles.
	Oxygène	35,30	
	Azote	9,40	
		100,00	
10 millimètres, au sommet du cône intérieur un peu en dedans	Oxyde de carbone	55,10	Fusion du platine avec étincelles nombreuses. — Rapidité extrême.
	Oxygène	36,50	
	Azote	8,40	
		100,00	
0 millimètre, à la sortie : gaz venant des réservoirs	Oxyde de carbone	64,40	
	Oxygène	33,30	
	Azote	2,30	
		100,00	

En résumé, ces expériences montrent que la température de la flamme est croissante depuis son extrémité supérieure jusqu'au sommet du cône intérieur, et que le rapport des gaz non combinés aux gaz combinés va croissant, depuis la partie supérieure de la flamme, qui ne contient plus d'oxyde de carbone, jusqu'à la partie inférieure, dans laquelle la proportion de gaz non combinés est considérable : la dissociation de l'acide carbonique commençant vers 1000°, on comprend qu'il doive en être ainsi, dans les parties de la flamme où la température est extrêmement élevée.

Les expériences de M. Cailletet, sur les produits gazeux extraits des hauts-fourneaux, ont montré que l'oxyde de carbone peut subsister en présence de l'oxygène à des températures très élevées : ces faits viennent corroborer les expériences précédemment décrites de M. Sainte-Claire Deville. Nous renvoyons le lecteur au 1er fascicule de cet ouvrage, page 587.

4. *Température de combustion.* — La température de combustion de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire la température que prendrait le gaz résultant de la combustion si toute la chaleur dégagée était employée à l'échauffer, peut être calculée facilement; mais les résultats de ce calcul sont illusoires; en effet, pour déterminer ce nombre, il faut connaître d'une part la chaleur de combustion (voir page 47), de l'autre la chaleur spécifique de l'acide carbonique : on arrive ainsi à un nombre supérieur à 7000°, pour la combustion dans l'oxygène, et à 5000° pour la combustion dans l'air, où l'azote intervient comme matière inerte absorbant une partie de la chaleur : mais il faut dans ce calcul admettre que la chaleur spécifique de l'acide carbonique est voisine, à ces hautes températures, de celle qui a été déterminée par expérience à des températures bien plus basses; et surtout, objection beaucoup plus grave, on ne tient pas compte de la dissociation de l'acide carbonique : ces nombres sont donc certainement beaucoup trop élevés; la température réelle de combustion dépend de plusieurs conditions, notamment de la température initiale des gaz avant la combinaison, et de leur pression, d'après les expériences de Frankland.

M. Bunsen (*Pogg. Ann.*, CXXXI; *Phil. mag.* (4), XXXIV; *Jahresb.*, 1867, p. 39) a imaginé une méthode expérimentale qui permet de résoudre indirectement cette question. Cette méthode consiste à déterminer la pression développée par l'explosion du mélange combustible dans un vase fermé : l'appareil est une sorte d'eudiomètre clos par un obturateur sur lequel on peut exercer des pressions variables, par l'intermédiaire d'un poids mobile le long d'un levier. On arrive par des tâtonnements successifs à évaluer la pression qu'il faut transmettre à l'obturateur pour que l'explosion se fasse tranquillement, sans soulever la fermeture : ce qui permet de connaître approximativement la pression développée à l'intérieur. (Voir pour les détails et calculs, *Encyclopédie chimique*, t. I, 1er fascicule, p. 617.) Voici quelques-uns des résultats de Bunsen, relatifs à l'oxyde de carbone :

MÉLANGE COMBUSTIBLE EN VOLUMES.	Fraction combinée (calculée).	Température calculée.
1. 2/3 CO + 1/3 O	0,351	3172°
2. id.	0,319	2893°
3. 2/3 CO + 1/3 O + 0,1079 O	0,314	2558°
4. id. + 0,6857 CO	0,460	2471°
5. id. + 0,8554 O	0,478	2325°
6. id. + 1,0861 O	0,490	2117°
7. 2/3 CO + 1/3 O + 1,2563 Azote (air)	0,515	2084°
8. id. id.	0,470	1909°
9. id. + 1,7145 O	0,520	1726°
10. id. + 2,1559 O	0,512	1460°
11. id. + 3,1629 CO	0,527	1146°

On voit que d'après ces nombres la fraction réellement combinée croît de 0,51 à 0,52, lorsqu'on ajoute un gaz inerte de manière à abaisser jusqu'à une certaine limite la température de combustion, et par suite la dissociation.

M. Bunsen conclut, de ses expériences que la combustion d'un pareil mélange gazeux a lieu par sauts brusques, et formule une loi ainsi conçue : « Des combinaisons qui, dans des circonstances données, se forment simultanément dans un mélange gazeux homogène, se trouvent entre elles dans un rapport simple, et ce rapport se modifie par sauts brusques, par l'intervention d'un troisième corps s'ajoutant en proportions croissantes sans altérer l'homogénéité du mélange. » Ces conclusions ont été critiquées par M. Vicaire (*Ann. de chim. et de phys.* (4), XIX, p. 140), qui a montré que les résultats de M. Bunsen peuvent être interprétés tout différemment et que la discussion des expériences peut laisser quelque doute sur les conclusions qu'il en tire.

Les calculs de M. Bunsen supposent que la chaleur spécifique de l'acide carbonique gazeux à volume constant peut être regardée comme constante. M. Berthelot (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 409) a fait observer que rien ne justifie cette hypothèse : c'est seulement pour les gaz simples, ou pour les gaz composés formés sans condensation, que l'expérience autorise à admettre la constance des chaleurs spécifiques, *sous pression constante*, entre 0° et 200°; tandis que les chaleurs spécifiques à volume constant n'ont point été déterminées. Modifiant les formules de M. Bunsen, et s'appuyant sur les nombres mêmes trouvés par le savant chimiste allemand, M. Berthelot arrive, sans hypothèse, en admettant seulement comme une approximation que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac se vérifient aux températures de l'expérience, à déterminer les limites T_1 et T_2 entre lesquelles doit nécessairement osciller la température de combustion ; ces limites sont calculées, T_1 en supposant la combinaison complète, T_2 en supposant la combinaison nulle.

Voici les résultats de ces calculs :

Composition du mélange	T_1	T_2
$^2/_3 CO + ^1/_3 O$	4140°	2612°
$^2/_3 CO + ^1/_3 O$	3900°	2537°
$^2/_3 CO + ^1/_3 O + 0{,}1079\, O$	3066°	2198°

Composition du mélange	T_1	T_2
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 0,6857 O	2760°	2154°
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 0,8554 O	2537°	2031°
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 1,0861 O	2280°	1875°
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 1,2563 Az	2203°	1838°
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 1,2563 Az	2085°	1734°
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 1,7145 O	1875°	1548°
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 2,1559 O	1505°	1569°
$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 3,1629 O	1150°	1054°

On peut donc admettre, comme une approximation, que la température de combustion à volume constant de l'oxyde de carbone dans l'oxygène est comprise entre 4000° et 2600°; dans l'air ce chiffre est compris entre 2200° et 1750°.

5. *Température d'inflammation.* — MM. Mallard et Lechatelier ont étudié la température d'inflammation de divers mélanges gazeux et en particulier du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, au moyen d'un procédé qui consiste à comparer les volumes de mélange détonant et d'air qui remplissent à la même température un pyromètre de porcelaine; ils ont ainsi trouvé les résultats suivants :

		Température d'inflammation comprise entre
1° Oxyde de carbone et oxygène	($0^{lit},15$ O et $0^{lit},85$ CO)	650° — 650°
id.	(0 ,30 O et 0 ,70 CO)	645° — 650°
id.	(0 ,70 O et 0 ,30 CO)	650° — 680°
2° Oxyde de carbone et air. .	(0 ,70 Air. 0 ,30 CO, ou 0,147 O, 0,30 CO, 0 ,553 Az)	650° — 657°
3° Oxyde de carbone, oxygène, et acide carbonique	(0.15 O, 35 CO, 0,50 CO^2)	695° — 715°
4° Oxyde de carbone, air, acide carbonique,	(0,35 Air, 0,15 CO, 0,50 CO^2	715° — 725°

Ainsi le mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'oxygène détone à 647°,5 (à 2°,5 près) : de grandes variations dans les proportions relatives d'oxyde de carbone et d'oxygène, ne produisent que des variations faibles dans la température d'inflammation. Le mélange avec l'azote la fait également varier très peu, et la présence de l'acide carbonique l'élève au contraire très notablement.

La combinaison lente de l'oxyde de carbone et de l'oxygène peut se produire à des températures bien inférieures à celles des combustions vives. Ainsi, d'après les mêmes auteurs, à 614°, la combinaison d'un mélange 0,30 O et 0,70 CO se faisait, au début, à raison de 0,15 pour 100 par seconde : mais en réchauffant graduellement ce même mélange dans le pyromètre, dont on comparait les variations de volume avec celles du pyromètre à air, on a reconnu que la combustion lente était sensible dès 477°, et se produisait à cette température à raison de 1 pour 100 par seconde. La combustion d'un mélange 0,15 O, 0,35 CO, 0,50 CO^2 commençait à 416°. Des faits analogues peuvent être observés avec le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène. (*Comptes rendus*, XCI, p. 825.)

6. *Propagation de l'onde explosive.* — MM. Berthelot et Vieille ont étudié la vitesse de propagation des phénomènes explosifs dans les gaz : voici les faits concernant le mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'oxygène.

Rappelons le dispositif de ces expériences : un tube d'une grande longueur (40 mètres environ) contient le mélange tonnant dont on produit l'inflammation à l'aide d'une étincelle électrique : la flamme elle-même interrompt, sur deux points de son parcours dont on connaît exactement la distance, deux courants électriques transmis par des bandes d'étain; ces deux bandes portent chacune un grain de fulminate de mercure, dont la détonation au contact de la flamme détruit la bande et interrompt le courant : un chronographe permet de mesurer l'intervalle de temps qui s'écoule entre les deux interruptions, par suite la vitesse de l'onde explosive entre ces deux points. Les tubes à explosion, sont rectilignes ou courbes, ouverts ou fermés, en verre, en caoutchouc, ou en plomb : on a fait varier la pression et la composition des mélanges gazeux.

La vitesse de l'onde explosive dans le mélange tonnant d'oxyde de carbone, est beaucoup plus faible que dans le mélange H + O; ces vitesses peuvent être représentées par les nombres :

	Vitesse par seconde.
H + O	2810 mètres
CO + O.	1089 —

La propagation se fait d'une manière uniforme dans les tubes : c'est ce qui résulte des expériences faites avec des tubes de longueurs différentes :

Distances des interrupteurs.	Mélanges CO + O. Vitesses,			Moyenne.
40m,059	1096m	1068m	1104m	1089
29m,982	1140m	1121m	»	1130
20m,092	1187m	1183m	»	1185

Les écarts entre ces divers nombres ne surpassent pas les limites d'erreur.

Les variations de la pression sont également sans influence sensible ;

Mélange CO + O.

Pression.	Vitesse.
0m,570	1120 mètres.
0 ,760	1089
0 ,854	1072
1 ,560	1140 et 1124

Enfin cette vitesse est à peu près indépendante de la nature du tube et de son diamètre, pourvu qu'il ne soit pas capillaire : elle est aussi la même, que le tube soit ouvert, ou qu'il soit fermé à une ou aux deux extrémités.

On remarquera que la vitesse de propagation de l'onde explosive est beaucoup

plus grande que la vitesse du son dans les mêmes gaz, qui est de 328 dans le mélange lui-même $CO + O$, et 264 dans l'acide carbonique [1].

7. *Combustion de l'oxyde de carbone en présence de l'hydrogène.* — Bunsen a fait un certain nombre d'expériences de combustion avec des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène : il a tiré de ces essais la conclusion que le gaz oxydant est absorbé par chacun des deux gaz combustibles, selon des rapports de volumes simples. Lorsque la proportion de l'un des deux gaz combustibles augmente, ce rapport se maintient toujours le même jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle il prend brusquement une nouvelle valeur également simple ; ces rapports entre les volumes d'oxygène pris par les deux combustibles sont, par exemple :

$$1 : 1 ; \quad 2 : 1 ; \quad 3 : 1.$$

M. Hilgard pense que ces variations par sauts brusques n'existent pas : il a trouvé, en faisant détoner l'oxyde de carbone avec du gaz de la pile en diverses proportions, que le rapport entre la vapeur d'eau et l'acide carbonique produits augmente d'une manière continue en même temps qu'on augmente la quantité de gaz de la pile. La variation est de même continue si l'on prend un mélange fixe d'hydrogène et d'oxyde de carbone auquel on ajoute des proportions croissantes d'oxygène. La dose d'hydrogène brûlé est toujours proportionnellement plus grande que celle de l'oxyde de carbone.

La combustion de ces mêmes mélanges d'hydrogène, d'oxygène et d'oxyde de carbone en présence du noir de platine a été étudiée par M. E. von Meyer. Les mélanges sont constitués de telle sorte que l'oxygène soit suffisant pour une combustion totale ; on y introduit des morceaux de coke ou de houille imprégnés de noir de platine qu'on incorpore en enduisant le charbon d'une solution de sucre et en calcinant : on annule les effets d'absorption qui pourraient être produits par ces charbons ainsi préparés, en les laissant d'avance séjourner dans une atmosphère d'acide carbonique. Lorsque la combinaison est terminée, on mesure l'acide carbonique formé, et on fait une analyse eudiométrique : M. E. von Meyer a ainsi observé que la présence de l'oxyde de carbone n'empêche pas l'effet du platine, mais le ralentit beaucoup. L'oxyde de carbone est oxydé d'abord, l'hydrogène ensuite ; ce fait est à rapprocher des expériences de Bunsen : dans les circonstances indiquées, c'est l'oxyde de carbone qui se brûle de préférence ; par l'oxydation rapide,

1. MM. Mallard et Lechatelier arrivent à des résultats tout différents (*Comptes rendus*, XCIII, p. 145). Leur appareil est un tube qui porte latéralement à chacune de ses extrémités un orifice assez étroit débouchant dans un tube de caoutchouc, lequel se termine en une petite chambre fermée par une membrane élastique Sur cette membrane s'appuie un style très léger : la flamme en passant devant l'orifice fait détoner un peu du mélange gazeux contenu dans le tube de caoutchouc, gonfle ainsi la membrane et déplace le style dont on enregistre les mouvements sur un cylindre tournant avec une vitesse connue. Ces expériences conduisent à des chiffres infiniment plus faibles que les précédents ($CO + O$: $2^{m},2$). En 1867, M. Bunsen avait estimé cette vitesse à 34^{m} pour le gaz tonnant, à 1 mètre pour l'oxyde de carbone.

Remarquons, avec M. Berthelot, que ces résultats si différents, correspondent en réalité à des phénomènes différents : dans les expériences ci-dessus, les gaz enflammés sont refroidis au contact de l'air et l'onde explosive ne se produit pas : il y a peut-être entre les deux modes de combustion la même différence qu'entre l'inflammation simple des matières explosives solides, et leur détonation subite sous l'influence d'une amorce fulminante.

c'est au contraire l'hydrogène. Dans ces expériences comme dans celles de Bunsen, les rapports entre l'hydrogène brûlé et l'oxyde de carbone varient par sauts brusques. La présence de l'azote augmente l'affinité de l'oxyde de carbone pour l'oxygène, et diminue celle de l'hydrogène. L'élévation de température accroît l'affinité de l'hydrogène, aux dépens de celle de l'oxyde de carbone. (E. von Meyer, *J. für prakt. Chem.* (2), XIII, p. 121.)

8. *Chaleur de combustion.* — Nous avons parlé plus haut (page 47) de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone, et nous avons vu que la réaction

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4$$

dégage $+ 68^{Cal},2$. On en déduit aisément la chaleur de formation de l'oxyde de carbone :

$$C^2 \text{ diamant} + O^2 = C^2O^2 \text{ gaz} \ldots\ldots \text{ dégage } + 25^{Cal},8.$$

ACTION DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE.

Les effets de l'étincelle électrique traversant l'oxyde de carbone ne sont pas très caractéristiques. La tension de dissociation de ce gaz est très faible à une température même élevée : comme l'étincelle agit surtout par la chaleur qu'elle développe sur son passage, il en résulte qu'on devra observer une décomposition faible en carbone et oxygène, cet oxygène régénérant lui-même de l'acide carbonique au contact de l'excès d'oxyde de carbone. En effet, le dépôt de charbon est très lent, et ne dépasse pas une certaine limite : ainsi 220 volumes d'oxyde de carbone, après avoir subi pendant soixante-douze heures le passage de l'étincelle, se sont réduits à 217 volumes contenant 5 volumes d'acide carbonique. La décomposition dans ce cas avait donc affecté les 0,022 de la totalité. Mais il est évident que cette limite pourra être dépassée si l'on a soin de détruire l'équilibre en séparant l'acide carbonique à mesure qu'il se forme : ce qui se fait aisément en ajoutant dans l'éprouvette une solution de potasse ; la destruction finit ainsi, au bout d'un temps assez long, par devenir totale.

ACTION DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE.

L'action de l'effluve électrique sur l'oxyde de carbone conduit à des résultats intéressants.

MM. Andrews et Tait ont remarqué que, lorsqu'on soumet de l'oxyde de carbone à la décharge obscure, il se produit une contraction ; de l'acide carbonique est mis en liberté et le fil servant d'électrode se recouvre d'une couche de couleur de rouille. (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXII, 1861.)

D'après M. Brodie, lorsque ce gaz, à l'état de pureté, circule à travers un tube à effluve, il se décompose partiellement en diminuant de volume, en fournissant de l'acide carbonique et en laissant déposer sur les parois du tube une matière rouge brun : c'est un nouvel oxyde de carbone qui, dans les expériences de M. Bro-

die, n'a pas toujours offert la même composition, C^8O^6 ou $C^{10}O^8$. (Brodie, *Proc. Roy. Soc.*, XXI, 245.)

M. Berthelot a reproduit, à l'aide de ses nouveaux appareils à effluve, cette combinaison brune à laquelle il a trouvé la formule C^8O^6. La composition en est vérifiée par l'analyse du résidu gazeux ; la réaction est la suivante :

$$5C^2O^2 = C^2O^4 + C^8O^6.$$

On voit que le *sous-oxyde de carbone* diffère de l'acide tartrique par les éléments de l'eau :

$$C^8H^6O^{12} - 3H^2O^2 = C^8O^6.$$

C'est un corps amorphe, très soluble dans l'eau et l'alcool absolu, doué d'une réaction acide, et qui forme avec l'azotate d'argent, l'acétate de plomb et l'eau de baryte des précipités bruns et amorphes. Chauffé dans une atmosphère d'azote vers 300 ou 400°, il se décompose en produisant des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et un nouvel oxyde brun prend naissance :

$$3(C^8O^6) = 2(C^2O^4 + C^2O^2) + C^{16}O^6.$$

Ce nouvel oxyde à son tour peut subir une décomposition analogue et fournir un autre dérivé plus riche en carbone, en sorte que la destruction pyrogénée du sous-oxyde primitif C^8O^6 rappelle celle des carbures d'hydrogène dans des circonstances semblables. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. X, p. 72.)

Selon M. Brodie, l'action de l'effluve sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène fournit un peu de gaz des marais :

$$C^2O^2 + H^6 = C^2H^4 + H^2O^2.$$

Il se forme aussi un produit solide, observé également par M. Thenard et par M. Berthelot ; ce savant assigne à cette matière la composition $(C^4H^5O^5)^n$:

$$5CO + 5H = CO^2 + C^4H^5O^5.$$

Le gaz excédant contient, outre l'acide carbonique, une trace d'acétylène et quelque peu d'un carbure forménique tel que C^2H^4 ou plutôt $C^4H^6 + H^2$. (*Méc. chimique*, t. II, p. 382.)

L'ozone n'agit pas sur l'oxyde de carbone à la température ordinaire, ni sous l'influence de la lumière. (Ira Remsen et Southworth : *Deutsch. chem. Ges.*, VIII, 1414.)

COMBINAISONS DIRECTES.

L'oxyde de carbone se combine directement avec le chlore, principalement sous l'influence de la lumière solaire,

$$CO + Cl = COCl.$$

(Voir *Oxychlorure de carbone*). Combiné au soufre, il donne l'oxysulfure de carbone. C'est à cause de ces réactions d'addition, telles $CO + O$; $CO + Cl$; $CO + S$, qu'on a quelquefois jugé bon de le considérer comme un radical et de le désigner

sous le nom de *carbonyle*. Ces réactions ont lieu avec les dégagements de chaleur indiquées dans le tableau suivant, où l'on a réuni les données thermiques relatives aux combinaisons analogues de l'hydrogène :

$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4$	dégage $+ 68^{Cal},2$	$H^2 + O^2 = H^2O^2$ gaz	$+ 59,0$
$C^2O^2 + S^2$ gaz $= C^2O^2S^2$	$- 3,6$	$H^2 + S^2 = H^2S^2$	$+ 7,2$
$C^2O^2 + Cl^2 = C^2O^2Cl^2$ gaz	$+ 18,8$	$H^2 + Cl^2 = H^2Cl^2$	$+ 14,0$

Dans les deux séries l'ordre relatif des dégagements est le même, mais non leurs grandeurs absolues. Les combinaisons chlorurées et sulfurées de l'oxyde de carbone sont formées avec des dégagements de chaleur moindres que celles de l'hydrogène, ce qui correspond à leur moindre stabilité.

Action de l'eau et des alcalis. — Parmi ces réactions directes, l'une des plus intéressantes est celle qu'exerce l'oxyde de carbone sur les éléments de l'eau, ou pour mieux dire sur les alcalis hydratés, expérience qui a conduit M. Berthelot à réaliser la synthèse de l'acide formique (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XLVI, 472). Si l'on remplit d'oxyde de carbone des ballons contenant un peu de solution de potasse, qu'on scelle ensuite à la lampe, on constate après avoir chauffé au bain-marie une centaine d'heures, que l'oxyde de carbone a complètement disparu ; le liquide contient alors du formiate de potasse :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4.$$

C'est un exemple des plus frappants de synthèse directe en chimie organique.

La réaction du gaz sur les éléments de l'eau, qui devrait donner naissance à l'acide formique lui-même,

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4,$$

ne se produit pas, car elle serait accompagnée d'une absorption de chaleur ($- 1^{Cal},4$ à la température ordinaire), tandis qu'avec une solution alcaline, elle peut avoir lieu grâce à l'énergie supplémentaire développée dans la formation du sel dissous ($13^{Cal},4$ à partir de la base et de l'acide dissous).

Rappelons que cette expérience fondamentale conduit encore à la synthèse du gaz des marais. En effet, le formiate de baryte décomposé par la chaleur fournit du formène et divers autres carbures :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(Ba^2O^2.C^2O^4).$$

L'absorption de l'oxyde de carbone par les alcalis se produit également à froid, mais avec une grande lenteur : en variant la nature des alcalis et de leurs dissolvants, M. Berthelot a remarqué les faits suivants (dans toutes ces absorptions l'acide formique est toujours le produit principal, sinon unique) :

1° Avec la potasse et l'eau, l'absorption est infiniment plus lente à la température ordinaire qu'à 100°. Elle finit par devenir complète au bout de six semaines, pourvu que la quantité de potasse soit suffisante ;

2° Avec la potasse et l'alcool, l'absorption est 10 ou 15 fois plus rapide, soit à froid, soit à 100°. Cette plus grande facilité d'absorption est peut-être en rapport avec la solubilité du gaz, qui se dissout en effet plus facilement dans l'alcool

que dans l'eau. Si l'on emploie l'alcool sodé, il se forme un peu d'acide propionique;

3° La potasse avec l'esprit de bois, absorbe l'oxyde de carbone à peu près comme la potasse avec l'alcool ordinaire;

4° L'alcool amylique donne des résultats plus lents;

5° La glycérine ralentit l'absorption plus qu'aucun des corps étudiés;

6° Avec la potasse et l'éther, l'absorption est rapide;

7° Les éthers composés, éther nitrique, éther acétique, ont aussi une influence marquée;

8° La soude, en solution alcoolique, agit comme la potasse : l'absorption se produit aussi avec la chaux et la baryte, en présence de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'éther;

9° Une solution d'ammoniaque n'absorbe pas l'oxyde de carbone à la température ordinaire.

MM. Merz et Tibiriça (*Deuts. chem. Ges.*, t. XIII, p. 23; *Journ. of. Chem. Soc.*, t. XXXVIII, p. 374) ont étudié l'absorption de l'oxyde de carbone par les alcalis caustiques. Cette absorption a lieu à 200° avec la soude, et se produit plus facilement avec la chaux sodée, qui est plus poreuse. Si l'on dépasse la température de 220°, l'acide formique se détruit en donnant un carbonate alcalin et de l'hydrogène. Avec la potasse, cette destruction s'opère même à une température plus basse.

D'après M. Berthelot (*Bulletin de la Soc. Chim.*, V, p. 1), l'oxyde de carbone sec est absorbé lentement à la température ordinaire par l'alcoolate de baryte, avec production d'un éthylformiate,

$$C^2O^2 . C^4H^5BaO^2.$$

Ce corps est isomère, comme on le voit, du propionate de baryte : il est soluble dans l'alcool absolu, et décomposable par l'eau en alcool et formiate de baryte. Avec l'alcool sodé, l'absorption de l'oxyde de carbone donne lieu à la production de l'éthylformiate accompagné d'une petite quantité de propionate.

L'action de l'oxyde de carbone sur les éthylates alcalins a été également étudiée par Hagemann, et par Geuther (*Chem. Soc.*, t. XXXVIII, p. 622). Ce dernier a employé les alcoolates secs, chauffés à diverses températures dans un courant d'oxyde de carbone. Le sel de sodium, chauffé à 190°, a donné outre le formiate, du propionate et de l'acétate de soude, ce dernier sel provenant sans doute de la réaction secondaire :

$$C^4H^5NaO^2 + 2NaHO^2 = C^4H^3NaO^4 + Na^2O^2 + 4H.$$

A 160°, la proportion d'acétate obtenue était moindre. Le méthylate, à 160°, a fourni un peu d'acétate. L'isoamylate de sodium à 210° n'a point produit de caproate, mais un mélange de formiate, d'isovalérate, et d'un sel d'un acide $C^{20}H^{18}O^4$. Geuther a également étudié l'action de l'oxyde de carbone sur des mélanges divers, tels que éthylate et hydrate, éthylate et acétate, etc.

Wanklyn (*Phil. Mag.*, XXX, p. 505) a observé la réaction du gaz oxyde de carbone sur le sodium-éthyle : on sait que ce corps absorbe l'acide carbonique avec formation d'acide propionique. L'oxyde de carbone réagit de la même façon, en

fournissant un corps volatil dont la composition correspond à la formule $C^{10}H^{10}O^2$, ou *propione*. La réaction s'opère vers 100° :

$$C^2O^2 + 2\,NaC^4H^5 = Na^2 + C^2O^2(C^4H^5)^2.$$

Ce corps paraît identique avec la propione, dont il possède l'odeur et le point d'ébullition ; il ne se combine pas avec le bisulfite de soude : son oxydation produit de l'acide propionique et de l'acide acétique,

$$C^2O^2.\,(C^4H^5)^2 + O^6 = C^6H^6O^4 + C^4H^4O^4.$$

ACTIONS RÉDUCTRICES.

L'oxyde de carbone est un agent réducteur énergique, à peu près au même titre que l'hydrogène : ainsi il ramène à l'état métallique un certain nombre d'oxydes, avec le concours de la chaleur. On sait le rôle important qu'il joue sous ce rapport en métallurgie ; certains sels sont également réduits : les sulfates sont convertis en sulfures ; le chlorure d'or est réduit dès la température ordinaire.

Selon les observations de Vernon-Harcourt (*Rép. de Chim. pure*, t. IV, p. 374), l'oxyde de carbone est absorbé par le bioxyde de sodium NaO^2 à chaud ; il se forme du carbonate de soude :

$$NaO^2 + CO = CO^3Na.$$

Avec le composé peroxydé du potassium (tétroxyde), la même réaction a lieu vers 100°, et il se dégage de l'oxygène :

$$KO^4 + CO = CO^3K + O^2.$$

D'après Grove, Buff et Hoffmann, ce gaz réduit la vapeur d'eau sous l'influence de l'étincelle électrique, avec production d'hydrogène et d'acide carbonique.

L'oxydation de l'oxyde de carbone peut encore être réalisée de diverses façons : par exemple au moyen de l'acide chromique. Cette action est très lente, mais finit par devenir complète : il faut employer de l'acide chromique en solution très concentrée ; une solution saturée, puis étendue de son volume d'eau, n'agit que très lentement. Vers 35°, l'oxydation est beaucoup plus rapide qu'à la température ordinaire (3 ou 4 heures au lieu de 8 ou 10). Cette réaction peut être rendue visible dans un cours si l'on fait passer le gaz par petites bulles très fines dans une série de barboteurs à acide chromique, suivis d'un flacon à eau de chaux où se produit un précipité de carbonate (Ludwig).

Lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone sur de l'acide iodique anhydre, il ne se produit aucune réaction : mais si l'on élève la température de l'acide iodique en un point, il se forme de l'acide carbonique qui se dégage et de l'iode se dépose. La chaleur produite est suffisante pour que la réaction se continue d'elle-même, sans incandescence, jusqu'à destruction totale de l'acide iodique, à la condition que le courant d'oxyde de carbone ne soit pas trop lent. (Ditte, *Bull. Soc. chim.*, XVIII, p. 318.)

ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LES MÉTAUX.

1. *Potassium.* — Liebig a étudié le premier la combinaison de l'oxyde de carbone avec le potassium. M. Brodie a observé les faits suivants (*Quarterly Journ. Chem. Soc.*, t. XII, p. 269) : En dirigeant un courant d'oxyde de carbone bien privé d'oxygène sur du potassium légèrement chauffé, on voit, vers 80°, le métal s'étaler, se recouvrir d'excroissances cristallines, et prendre une teinte d'un gris mat : à ce moment l'absorption est encore faible, mais elle devient bientôt plus rapide, et il se forme une matière rouge, avec élévation de température. 100 p. de potassium donnent environ 171 p. de cette matière, qui contiendrait, par conséquent 58.27 K, et 41.75 CO^2, et pourrait être représentée par la formule KC^2O^2. M. Brodie admet que la masse grise formée préalablement renferme le composé $K^2C^2O^2$, et que KC^2O^2 est un mélange de potasse anhydre et de rhodizonate de potasse. Cette matière rouge détone à l'état sec; elle décompose l'eau avec violence, et agit également sur l'alcool absolu : avec ce dernier corps elle fournit du rhodizonate de potasse, sous forme d'une poudre rouge : l'identité de ce corps avec le rhodizonate de potasse n'a pas été vérifiée d'une manière précise : il paraît au contraire en différer par sa grande oxydabilité.

Signalons, sur le même sujet, les travaux de M. Lerch (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 20). D'après cet auteur, la combinaison du potassium avec l'oxyde de carbone, obtenue par réaction directe, est une poudre noire ne différant pas du produit qui se forme quelquefois dans la préparation du potassium : elle se conserve bien dans l'huile de naphte ou dans le vide sec; elle attire énergiquement l'humidité, en devenant rouge, puis jaune. Avec l'eau, l'alcool ou l'éther, elle donne un dégagement de gaz, et laisse une matière noire, gluante, rougissant à l'air et formant une solution rouge.

En traitant par l'acide chlorhydrique la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium, M. Lerch obtient un acide cristallisé en aiguilles blanches auxquelles il donne le nom d'*acide trihydrocarboxylique* et la formule $C^{20}O^{20}H^{10}$. Par un traitement préliminaire à l'alcool, le même corps fournit un autre acide en aiguilles noires désigné sous le nom d'*acide dihydrocarboxylique* $C^{20}O^{20}H^8$. Enfin, si la combinaison primitive a subi le contact de l'air, on obtiendrait l'*acide hydrocarboxylique* $C^{20}O^{20}H^6$, ou, lorsque l'oxydation à l'air a été suffisante pour que la masse soit d'abord devenue complètement rouge, l'acide *carboxylique*, $C^{20}O^{20}H^4$, non isolé, mais dont les sels de potasse répondent à la formule $C^{20}O^{20}K^4$ et $C^{20}O^{20}HK^3$. Si l'on cherche à isoler l'acide de ces sels, on obtient l'acide rhodizonique, avec fixation d'eau :

$$C^{20}O^{20}H^4 + 2H^2O^2 = 2(C^{10}O^{12}H^4).$$

L'acide croconique et l'acide oxalique sont les produits finaux de l'oxydation. L'auteur de ce travail envisage la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium, comme le sel de potasse, non de l'acide trihydrocarboxylique, mais comme le sel d'un acide renfermant du potassium, l'acide *trikalium-carboxylique* (voy. *Acide rhodizonique, croconique*, etc.).

2. *Fer.* — La présence du fer rend assez rapide la décomposition de l'oxyde de carbone en acide carbonique et charbon. Stammer a remarqué le premier qu'un courant de ce gaz passant sur de l'oxyde de fer chauffé à une température inférieure au rouge sombre le réduit en donnant lieu à une abondante production d'un charbon léger, contenant quelques centièmes de fer (*Pogg. Ann.*, LXXXII, p. 136). Des observations du même genre ont été faites par MM. Caron et Lowthian Bell.

M. Deville a vu qu'en faisant agir l'oxyde de carbone sur du fil de clavecin dans un tube de porcelaine chauffé à 1500° sur une petite partie de sa longueur, le dépôt de charbon avait lieu sur les extrémités du tube où la température était relativement basse, et atteignait environ 400°; tandis que les portions du fil de fer fortement chauffées se combinaient au charbon et se transformaient en acier.

Nous avons dit (voir page 25) que les expériences de M. Grüner l'ont conduit à croire que la réduction de l'oxyde de carbone par le fer n'aurait lieu qu'à la faveur d'un peu d'oxyde contenu dans le fer ou d'un peu d'acide carbonique contenu dans l'oxyde de carbone; en un mot, l'oxyde de carbone pur ne déposerait pas de charbon sur le fer pur. Cependant M. Schutzemberger (*Chimie générale*, t. I, p. 475) a répété l'expérience de M. Deville en employant du gaz tout à fait exempt d'acide carbonique, et du fil de fer soigneusement réduit par l'hydrogène : il a obtenu les résultats indiqués par M. Deville; de sorte que la présence d'un composé oxygéné, soit oxyde de fer, soit acide carbonique, ne paraît pas nécessaire pour produire la réaction; la décomposition est probablement facilitée par l'affinité du métal pour le carbone, et si le phénomène ne se produit pas au rouge vif, c'est que, même à cette température, une action inverse du charbon sur l'acide carbonique mis en liberté peut avoir lieu et devenir prépondérante.

3. *Cuivre.* — M. Caron (*Comptes rendus*, LXIII, p. 1129) a observé l'absorption de l'oxyde de carbone par le cuivre en fusion : les phénomènes sont pareils à ceux que présente le même métal avec l'hydrogène. Pendant la solidification, il se produit une sorte de bouillonnement avec dégagement de gaz et projection de gouttelettes de cuivre : le métal reste spongieux et d'une densité inférieure à la densité ordinaire.

RÉACTIONS DIVERSES.

Action de l'acide cyanhydrique. — M. Bottinger (*Deutsch. chem. Ges.*, X, 1122) a constaté que l'oxyde de carbone est absorbé à froid par l'acide cyanhydrique anhydre; si l'on ajoute à la dissolution de l'acide chlorhydrique, les deux liquides ne se mélangent pas : en laissant la température s'élever on voit se dégager l'oxyde de carbone; puis, les deux couches se mélangeant, il se produit une vive effervescence. Il ne se forme pas d'acide glyoxylique, comme on aurait pu l'espérer, d'après la réaction $C^2AzH + C^2O^2 + 2H^2O^2 = C^4H^2O^6 + AzH^3$.

L'acide cyanhydrique et l'oxyde de carbone ne se combinent pas dans l'état gazeux, même à la lumière. (Carstanjen et Schertel, *J. f. prakt. Chem.* (2), t. IV, p. 49.)

Action du protochlorure de cuivre. — M. F. Leblanc a observé que l'oxyde de carbone est facilement absorbé par le protochlorure de cuivre dissous, soit dans

l'acide chlorhydrique, soit dans l'ammoniaque : c'est principalement de la solution chlorhydrique qu'on fait usage pour absorber le gaz oxyde de carbone. D'autres sels cuivreux, notamment le sulfite ammoniacal, jouissent de la même propriété. Le gaz combiné au protochlorure de cuivre se dégage sous l'influence de la chaleur ou du vide. (*Comptes rendus*, t. XXX, 483.)

On prépare facilement les solutions chlorhydriques de protochlorure de cuivre en dissolvant dans l'acide chlorhydrique chaud de l'oxyde de cuivre ou du cuivre métallique (si l'on emploie le cuivre métallique il est bon, pour activer la dissolution, d'ajouter un peu d'acide nitrique), et en versant le liquide dans des flacons contenant de la tournure de cuivre, qui réduit le bichlorure formé au contact de l'air : la solution finit par devenir incolore.

En poussant l'absorption aussi loin que possible, on peut obtenir une combinaison cristallisée de protochlorure de cuivre et d'oxyde de carbone. Pour préparer ce composé, M. Berthelot sature de ce gaz une solution concentrée de protochlorure dans l'acide chlorhydrique, en agitant continuellement. Il se dépose bientôt une abondante cristallisation en feuillets nacrés : ce produit rapidement isolé et séché, répond à la formule

$$4Cu^2Cl^2,3CO,4H^2O^2\ ;$$

toutefois, comme il perd très rapidement à l'air son oxyde de carbone, l'analyse de ce corps est assez délicate, et il se pourrait qu'il fût représenté par la formule plus simple

$$Cu^2Cl,CO,H^2O^2.$$

Cette subtance est décomposé par l'eau, avec précipitation de protochlorure de cuivre. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 488.)

M. H. Hammerl (*Comptes rendus*, LXXXIX, p. 97) a déterminé la chaleur dégagée par la dissolution de l'oxyde de carbone dans le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique. Une solution contenant, en équivalents, 1,00 Cu^2Cl ; 3,59 HCl ; 526 HO, absorbe environ vingt fois son volume de gaz, soit 2 pour 100 en poids : au delà de cette limite, l'absorption continue, mais en produisant la combinaison cristallisée : la dissolution dégage $11^{Cal},57$ pour $C^2O^2 = 28^{gr}$; c'est une quantité de chaleur beaucoup plus grande que la chaleur de dissolution dans l'eau de gaz tels que l'acide carbonique. En faisant absorber à une solution presque saturée une nouvelle dose d'oxyde de carbone, de manière à déterminer la précipitation du composé solide $Cu^2Cl,CO,2HO$, on peut évaluer la chaleur dégagée par la séparation de ce corps, du sein du dissolvant, à l'état cristallisé : ce chiffre est égal à $+ 3^{Cal},45$.

L'oxyde de carbone dissous dans le protochlorure de cuivre ammoniacal réagit sur l'acétylène, sur l'aniline, sur la toluidine, etc., en donnant diverses combinaisons. (Garnitsch-Garnitzky, *Deuts. chem. Gesells.* 1876, p. 1606.)

Combinaisons avec le chlorure de platine. — L'oxyde de carbone réagit sur le protochlorure de platine en formant une série de combinaisons étudiées par M. Schutzemberger (*Comptes rendus*, LXX, p. 1134). Ces corps s'obtiennent en faisant passer sur du platine en éponge chauffé vers 250° un mélange de chlore et d'oxyde de carbone ; on fait agir d'abord du chlore seul pour convertir le platine

en protochlorure, puis de l'oxyde de carbone : le platine se transporte à la partie froide du tube sous la forme d'un composé cristallisé jaune et volatil qui constitue un mélange de deux substances définies. L'une, jaune, fusible à 130°, a pour formule 2PtCl,3CO. La seconde, presque incolore et sublimable en aiguilles blanches, a pour formule PtCl,2CO ; chauffé à 210°, le composé PtCl,2CO perd de l'oxyde de carbone, et se change en 2PtCl,3CO. Réciproquement, celui-ci peut être obtenu en saturant l'autre d'oxyde de carbone à 155°. Tous deux se décomposent à 250° avec perte d'oxyde de carbone et formation d'un nouveau corps, fusible à 194°, sublimable en aiguilles jaune d'or et représenté par la formule PtCl,CO. Ce dernier, le plus stable des trois, est également susceptible de reprendre de l'oxyde de carbone en régénérant l'un ou l'autre des composés précédents. En résumé, le chlorure de platine forme avec l'oxyde de carbone les trois combinaisons suivantes :

PtCl,CO ; PtCl,2CO ; 2PtCl,3CO ou (PtCl,CO.PtCl,2CO).

Ces corps sont décomposés par l'eau avec mise en liberté de platine, d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique, ou d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'alcool les décompose aussi, probablement avec formation d'éther chloroxycarbonique.

ACTION PHYSIOLOGIQUE.

L'oxyde de carbone exerce sur l'économie animale une action délétère très énergique : c'est à ce gaz que l'on doit attribuer les effets toxiques produits sous l'influence du charbon brûlant dans un air confiné. Avant les recherches de M. Leblanc, ces effets toxiques étaient généralement attribués à l'acide carbonique seul : telle était par exemple l'opinion de Lavoisier, qui a fait à ce sujet quelques expériences sur les quantités d'acide carbonique contenues dans l'air de salles de spectacle et d'hôpital, et dans les espaces limités où des animaux meurent par asphyxie.

Les expériences de M. Leblanc (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. V, p. 236) ont fait voir qu'un chien de forte taille succombe au bout de 25 minutes dans une pièce close où l'on fait brûler de la braise, l'atmosphère présentant au moment de l'asphyxie la composition suivante :

Oxygène	19,19
Azote	75,62
Acide carbonique	4,61
Oxyde de carbone	0,54
Hydrogène carboné	0,04

D'autre part, si l'on examine l'action délétère de l'acide carbonique seul, on constate que la dose nécessaire pour tuer le même animal est bien plus considérable que celle qui s'est produite dans l'expérience ci-dessus : par exemple, un chien peut vivre quelques instants dans un espace contenant jusqu'à 30 pour 100 d'acide carbonique. Il faut donc attribuer à une autre cause les accidents mortels produits par la combustion du charbon : l'agent toxique par excellence est dans ce cas l'oxyde de carbone : des expériences directes ont montré qu'un oiseau périt

instantanément dans une atmosphère renfermant 4 à 5 pour 100 de ce gaz, et au bout de 2 minutes dans un espace qui n'en contient que 1 pour 100.

L'asphyxie par l'oxyde de carbone a été étudiée par Claude Bernard, qui en a distingué le mécanisme physiologique et a fait voir que l'intoxication est la suite de l'absorption de l'oxyde de carbone par les globules du sang, qui, sous l'influence de ce gaz, perdent leur oxygène, et deviennent impropres à leurs fonctions vitales. Si tous les globules sont atteints, la mort est instantanée ; dans le cas contraire elle peut être tardive, ou l'animal peut renaître à la vie, les globules du sang recouvrant peu à peu la faculté d'absorber l'oxygène. Ce déplacement de l'oxygène par l'oxyde de carbone dans le sang, est si net, que l'illustre physiologiste a pu utiliser cette réaction pour mesurer la quantité d'oxygène contenue dans le sang, à propos de recherches où il s'agissait de comparer le sang veineux des organes glandulaires dans l'état de fonction et dans l'état de repos (voir p. 104).

La vitesse avec laquelle l'oxyde de carbone est absorbé par le sang pendant la respiration est considérable. M. Gréhant (*Comptes rendus*, LXX, p. 1182) a déterminé la proportion d'oxyde de carbone combinée avec les globules rouges aux divers moments de l'intoxication : ces expériences se font en mesurant l'oxyde de carbone extrait du sang, par le vide, à 100°, en présence de l'acide sulfurique. Ce savant a trouvé que chez un animal respirant de l'air mêlé de 1/10 d'oxyde de carbone, après 10 à 25 secondes, le sang artériel renferme déjà 4 pour 100 de gaz toxique et moins d'oxygène que le sang normal (14,6 p. 100) ; après 1 minute 15′ ou 1 minute 30′, le sang contient 18,4 pour 100 d'oxyde de carbone, et l'oxygène est très diminué (4 p. 100). Au delà de ce temps d'inspiration, l'animal soumis à l'action d'un tel mélange, meurt rapidement. Ainsi, lorsqu'un animal pénètre dans un milieu rendu délétère par l'oxyde de carbone, dès les premiers instants, le poison gazeux est absorbé par le sang artériel.

La combinaison de l'hémoglobine avec l'oxyde de carbone a été isolée par Hoppe-Seyler, qui procède comme il suit : On fait passer un courant de ce gaz à travers une solution de globules, d'oxyhémoglobine purifiée, ou même de sang défibriné : on refroidit le liquide à zéro et on y ajoute le quart de son volume d'alcool froid ; après quelque temps de repos à basse température, le mélange laisse déposer des cristaux d'un rouge bleuâtre, qui constituent la combinaison cherchée. L'*hémoglobine oxycarbonique* ressemble à la combinaison oxygénée : elle est plus stable, surtout en vase clos, à l'abri de l'air : elle est moins soluble, et donne une solution rouge bleuâtre. Chauffés légèrement dans le vide, ces cristaux perdent leur oxyde de carbone, 100 grammes de composé sec fournissant environ 10^{cc},22 de ce gaz, quantité bien inférieure à celle que le sang a pu absorber.

Le sang qui a fixé de l'oxyde de carbone présente au spectroscope les mêmes bandes d'absorption que le sang oxygéné ; il y a cependant quelques différences : ainsi l'absorption de la lumière bleue est moins intense ; les bandes situées entre *b* et D sont un peu plus rapprochées de *b*. Elles occupent les divisions de l'échelle 82-91, et 97-107, au lieu de 83-88 et 96-105 pour l'oxyhémoglobine ; le rouge extrême est aussi moins absorbé. La différence essentielle consiste en ce que ces bandes persistent si l'on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, tandis que le sang qui ne contient pas d'oxyde de carbone, ne montre plus, après l'addition de ce réactif, qu'une seule bande d'absorption entre D et E. Les corps

réducteurs en général, l'action d'un courant de gaz inerte modifient encore rapidement l'oxyhémoglobine ordinaire. Le sulfure de potassium, d'après Preyer (*Jahresb.*, 1867, p. 802), agirait sur l'hémoglobine oxycarbonique seulement à la température de l'ébullition.

Ces réactions spectrales de l'oxyde de carbone absorbé par le sang sont assez sensibles pour permettre de déceler même de très faibles proportions de ce gaz dans le sang d'un animal empoisonné. (Hoppe Seyler, *Zeitschrift Anal. Chem.*, III, p. 439; *Jahresb.*, 1865, p. 745.) (Voir plus loin).

Diverses discussions ont été soulevées au sujet de l'hémoglobine oxycarbonique : on sait que, même à basse température, l'oxyde de carbone peut être séparé du sang qui l'a fixé, par l'agitation avec de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'hydrogène; même avec l'oxygène, c'est un simple déplacement et non une transformation en acide carbonique : il suit de là qu'on doit pouvoir, à l'aide du vide, extraire complètement l'oxyde de carbone : ce fait a été nié et est en contradiction avec les chiffres rapportés plus haut. Cependant, ce qui semble résulter des recherches de Zuntz (*Pflüger's Arch.*, V, 584), c'est que l'oxyde de carbone du sang peut être en effet extrait par le vide, en totalité, avec le concours d'une température de 35° à 40° au début, de 60° à la fin. Ce dégagement demande un temps assez long pour devenir complet, et ne se fait que par intervalles. Ainsi, dans une expérience, le gaz dégagé s'est élevé à 17,7 pour 100 du volume du sang, quantité concordante avec celle qui avait été absorbée : l'hémoglobine n'avait pas subi d'altération, et offrait après exposition à l'air le spectre de l'hémoglobine oxygénée.

D'après Gréhant, le procédé le plus convenable pour extraire l'oxyde de carbone du sang d'un animal intoxiqué par ce gaz, consiste à faire le vide à 40°, opération pendant laquelle, d'après cet auteur, on ne recueille que l'acide carbonique, l'oxygène et l'azote, mais point d'oxyde de carbone; puis à ajouter deux volumes d'acide sulfurique et à faire le vide de nouveau en chauffant à 100°; on détruit ainsi les globules et l'oxyde de carbone se dégage en totalité. L'exactitude de ce procédé a été vérifiée par des expériences directes, où l'on a retrouvé un volume mesuré d'oxyde de carbone fixé préalablement dans le sang. Il importe d'opérer dans le vide et de ne pas laisser s'élever la température au delà de 100°, sans quoi on s'exposerait à dégager une quantité considérable d'oxyde de carbone, provenant de la décomposition des matières albuminoïdes et de l'hémoglobine.

L'affinité de l'oxyde de carbone pour les globules du sang a permis à Claude Bernard de doser l'oxygène contenu dans ce liquide. Si, en effet, on introduit dans une éprouvette contenant de l'oxyde de carbone, sur le mercure, un certain volume de sang récemment extrait de la veine d'un animal, ce gaz est absorbé et l'oxygène est déplacé volume à volume : il est bon d'agiter et de chauffer légèrement; au bout de quelques heures le déplacement est terminé : on fait alors l'analyse du gaz restant, en absorbant l'oxygène par le pyrogallate de potasse et en dosant l'oxyde de carbone par les méthodes ordinaires.

Tout récemment, MM. Gréhant et Quinquaud ont mis à profit la combinaison de l'hémoglobine avec l'oxyde de carbone pour déterminer le volume du sang contenu dans l'organisme d'un animal vivant : voici le principe de ces expériences. Si l'on fait respirer à un animal une certaine quantité de gaz contenant des proportions

déterminées d'oxyde de carbone, on pourra, au bout d'un certain temps, apprécier le volume d'oxyde de carbone restant, par suite celui qui a été fixé sur la masse du sang; d'autre part, on détermine le volume fixé par un volume donné de sang ; on arrive à ce résultat en comparant deux échantillons pris l'un avant l'autre après l'empoisonnement : connaissant d'un côté le volume d'oxyde de carbone fixé, d'autre part celui qui a été absorbé par 100^{cc} de sang, on peut, par une proportion, connaître le volume du sang contenu dans l'organisme. (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1450.)

Les effets toxiques de l'oxyde de carbone ont été constatés sur les plantes. Ainsi, d'après Stutzer, divers végétaux (*Brassica* et *Triticum*) ne se développent pas dans l'oxyde de carbone pur, ni dans l'air contenant 3 ou 4 pour 100 de ce gaz sans acide carbonique, ni dans un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène (*Deuts. chem. Gesell.*, IX, 1570 ; *Bull. Soc. chim.*, XXIX).

M. Corenwinder (*Comptes rendus*, 1865, p. 102) a cherché si les plantes exhalent de l'oxyde de carbone ; il a constaté qu'en faisant passer de l'air sur une plante et en absorbant l'acide carbonique produit, on ne trouve pas dans le résidu d'oxyde de carbone : ce qui peut être vérifié en faisant circuler le gaz sur de l'oxyde de cuivre chauffé ; il n'y a point de production d'acide carbonique. D'après cet auteur, en résumé : 1° il n'existe pas d'oxyde de carbone ni de gaz combustible dans l'atmosphère ; 2° il n'y en a point dans l'air qui s'exhale des plantes, ni dans celui qu'on recueille autour des fumiers ou engrais, ni dans l'atmosphère des fleurs odoriférantes ; 3° un végétal exposé au soleil en présence de l'acide carbonique absorbe celui-ci sans produire d'oxyde de carbone.

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'OXYDE DE CARBONE.

L'oxyde de carbone est caractérisé par la couleur de sa flamme ; celle-ci est d'un bleu plus net que celle de l'hydrogène : elle produit de l'acide carbonique facile à constater par l'eau de chaux : on aura donc soin de séparer d'abord par un alcali l'acide carbonique, si le gaz étudié peut en contenir.

Le meilleur réactif absorbant de l'oxyde de carbone est le protochlorure de cuivre en solution chlorhydrique : cette solution se conserve dans des flacons bien bouchés et remplis de tournure de cuivre pour éviter l'oxydation : elle doit absorber environ 20 fois son volume de gaz. Si elle est légèrement teintée de brun, comme il arrive souvent par le fait des transvasements en présence de l'air, elle se décolore au contact de l'oxyde de carbone, contrairement à ce qui arriverait avec l'oxygène. Ce réactif est excellent au point de vue analytique, parce qu'il permet, une fois l'absorption constatée et mesurée, d'extraire le gaz par la chaleur et de vérifier sa nature par d'autres épreuves, telles que la combustion, de manière à ne pas le confondre avec d'autres gaz absorbés aussi par le chlorure de cuivre acide, comme l'oxygène ou l'hydrogène phosphoré.

La solution de protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque absorbe également l'oxyde de carbone.

Signalons encore, parmi les autres réactifs moins employés, l'acide chromique

qui transforme à froid l'oxyde de carbone en acide carbonique; le papier imprégné de sous-chlorure de palladium, qui est coloré en noir par l'oxyde de carbone.

On peut doser l'oxyde de carbone par la combustion eudiométrique : 2 volumes de ce gaz prennent 1 volume d'oxygène, et produisent 2 volumes d'acide carbonique. Un fil de palladium porté au rouge dans le mélange des deux gaz peut servir à déterminer l'oxydation. (Bunte, *Deuts. chem. Gesell.*, 1878, p. 1125.)

Une méthode qualitative ingénieuse, proposée par Vogel, est fondée sur l'aspect que présente au spectroscope l'hémoglobine combinée à l'oxyde de carbone. On opère de la manière suivante : Le gaz étudié est agité avec un peu d'eau dans laquelle on a délayé une goutte de sang; puis on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. Examiné au spectroscope, le liquide présente alors les bandes d'absorption caractéristiques de l'oxyde de carbone combiné à l'hémoglobine. Si l'oxygène est en excès dans le mélange gazeux, la réaction est moins sensible qu'en présence d'un gaz inerte, l'hémoglobine oxycarbonée tendant à se transformer en oxyhémoglobine au contact de l'oxygène ; d'après Vogel, on pourrait ainsi reconnaître dans l'air l'existence de 2,5 à 4 millièmes d'oxyde de carbone et de 1 millième dans un gaz inerte. (*Deuts. chem. Ges.*, t. X, p. 792; *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 380.)

Composition. — La composition de l'oxyde de carbone peut être facilement reconnue par l'analyse eudiométrique. En effet, mélangé d'oxygène, ce gaz détone dans l'eudiomètre et l'on constate que 2 vol. CO prennent 1 vol. d'oxygène, et produisent 2 vol. d'acide carbonique. On sait d'ailleurs (voir *Analyse de l'acide carbonique*) que l'acide carbonique renferme son propre volume d'oxygène. L'oxyde de carbone, ayant pris pour se transformer la moitié de son volume d'oxygène, il suit de là que, pour un même poids de carbone, il renferme moitié moins d'oxygène que l'acide carbonique : il sera donc représenté par la formule CO, l'acide carbonique étant CO^2. Le poids du litre étant $1^{gr},254$, CO ou 14 grammes d'oxyde de carbone, occupent 11 litres 16, soit le même volume que H. La molécule CO correspond donc à 2 volumes.

APPLICATIONS.

L'oxyde de carbone a reçu une très importante application, comme moyen de chauffage, dans les fours Siemens. Nous rappellerons brièvement le principe de ces ingénieux appareils :

Au lieu d'utiliser directement la chaleur produite par le combustible, on transforme le charbon en produits gazeux principalement composés d'azote et d'oxyde de carbone ; ces gaz mélangés d'air sont alors employés au chauffage : on obtient ainsi une température plus régulière, et on réalise en même temps une économie de combustible.

Pour produire cet oxyde de carbone, on détermine un courant d'air convenablement réglé, à travers une masse de coke incandescent : par des réactions dont nous avons vu plus haut le principe, l'oxygène disparaît, et il sort du foyer un gaz contenant un peu d'acide carbonique (4 à 5 0/0), de l'oxyde de carbone (20 à 30 0/0), et de l'azote. Ce mélange combustible reçoit, à la sortie du foyer, une

certaine quantité d'air ; il brûle alors, cède sa chaleur aux appareils à chauffer, et régénère de l'acide carbonique. Avant de sortir par la cheminée d'appel, les produits de la combustion se dépouillent de la chaleur qu'ils renferment encore, par un passage à travers des étages de briques réfractaires disposées à claire-voie (régénérateur).

L'oxyde de carbone joue un rôle essentiel dans plusieurs réactions métallurgiques, telles que la fabrication du fer. M. Schinz a proposé (*Bulletin de la Soc. chim.*, X, p. 336), dans certaines opérations métallurgiques d'injecter ce gaz mélangé à l'air, de manière à diminuer l'influence de l'azote qui ne prend point part à la combustion, et occasionne des pertes de chaleur : dans ce système on produit l'oxyde de carbone en calcinant du carbonate de chaux avec des combustibles sans valeur, et en dirigeant l'acide carbonique ainsi formé sur du coke incandescent. La dépense occasionnée par la production de l'oxyde de carbone est compensée par la valeur de la chaux vive obtenue.

ACIDE CARBONIQUE

Formule	CO^2
Équivalent	22
Équivalent en volume. .	2
Densité.	1.529
Poids du litre.	1.9774

HISTORIQUE [1].

Jusqu'à Paracelse, le fluide élastique dégagé des substances en combustion ou en fermentation a été généralement désigné sous le nom de *spiritus silvestre*. Paracelse le considérait comme semblable à l'air lui-même ; Van Helmont (1577-1644), qui l'appelle simplement *gas* [2], ou *gas silvestre*, le définit comme un esprit différent de l'air respirable ; il le considère tantôt comme de l'eau réduite en vapeur, tantôt comme une combinaison d'un acide très-subtil avec un alcali très volatil : il a d'ailleurs signalé avec soin, à diverses reprises, de nombreux modes de production de cet acide si répandu ; par exemple, les fermentations, la putréfaction, l'explosion de la poudre, les combustions, les effervescences des

1. Voir, pour cette partie historique, le *Traité de chimie élémentaire* de Lavoisier (Précis historique sur les émanations des fluides élastiques).

2. C'est à Van Helmont, paraît-il, qu'on doit l'introduction du mot *gaz* dans la chimie. Ce mot viendrait du hollandais *ghoast*, esprit ; en anglais, *ghost*, et en allemand, *geist*. L'épithète *silvestre*, signifie probablement *sauvage*, c'est-à-dire incoercible. Van Helmont confond d'ailleurs sous la même désignation divers gaz, notamment l'acide sulfureux.

acides avec certaines terres : il lui attribue avec justesse les effets produits dans la célèbre Grotte du chien, les accidents causés par la combustion du charbon, les asphyxies observées près des cuves en fermentation, etc.

L'acide carbonique a reçu encore beaucoup d'autres noms : Boyle l'appelait *air artificiel*. On l'a nommé aussi *air fixe* ou *air fixé*, acide *méphitique* ou gaz *méphitique* (Macquer), acide *aérien* (Bergmann), *acide crayeux* (Bucquet). Ses propriétés furent étudiées successivement par un grand nombre de savants, tels que Hales, Black, Priestley, Bergmann. Jusqu'à l'époque de Lavoisier, on n'a point connu la nature et la composition de ce gaz. Ainsi Priestley, Cavendish, Bergmann, Scheele semblent croire qu'il est constitué par une combinaison d'air vital et de phlogistique. Fourcroy a pensé que l'acide carbonique pourrait être un composé de gaz inflammable et d'air pur ; mais il reconnaît ensuite que les expériences de Lavoisier ne laissent aucun doute sur la véritable nature de ce gaz. Lavoisier a résolu cette question, en faisant brûler dans des cloches pleines d'oxygène sur le mercure une quantité déterminée de charbon privé d'hydrogène par la calcination. L'inflammation du charbon était produite par l'intermédiaire d'un morceau d'amadou portant un fragment de phosphore qu'on enflammait à l'aide d'un fer rouge, passé à travers le mercure. Introduisant dans la cloche une solution alcaline, Lavoisier absorbait le gaz carbonique et mesurait le résidu d'oxygène pur : il a trouvé ainsi que 28 parties de charbon exigent pour brûler 72 parties d'oxygène, rapport peu éloigné de la vérité, et il a constaté que l'acide aériforme produit a une pesanteur justement égale à la somme du poids d'oxygène et de charbon qui ont servi à le former.

La découverte de l'acide carbonique et de sa composition a eu, dans l'histoire de la chimie, une importance considérable.

ÉTAT NATUREL.

L'acide carbonique est très répandu dans la nature. L'air en contient une petite quantité, environ de 3 à 5 vol. pour 10 000 volumes; nous renvoyons le lecteur à l'article *Air*, où les questions relatives à l'existence de l'acide carbonique dans l'air ont été traitées avec les développements nécessaires.

La présence de l'acide carbonique dans l'air vient de plusieurs causes, parmi lesquelles on peut citer : la respiration des animaux, les fermentations, les putréfactions, la combustion du charbon et en général les combustions vives ou lentes des matières carbonées, les émanations volcaniques, l'évaporation des eaux gazeuses naturelles, etc.

Malgré ces sources si nombreuses d'acide carbonique la proportion de ce gaz dans l'air reste à peu près constante, principalement à cause de la respiration des végétaux, dont les parties vertes, sous l'influence de la lumière solaire, décomposent l'acide carbonique, fixent le carbone et restituent l'oxygène. L'eau de pluie sépare aussi par dissolution une partie de l'acide carbonique aérien, et peut déterminer ainsi dans l'intérieur du sol des combinaisons diverses de gaz carbonique avec les sels. Enfin une autre portion considérable, dissoute par l'eau des mers, est fixée sous forme de carbonate de chaux, par un grand nombre d'animaux, dont les coquilles

sont composées de cette substance. Grâce à ces échanges multiples la composition de l'air reste sensiblement la même.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CARBONIQUE.

On obtient facilement l'acide carbonique gazeux en décomposant un carbonate par un acide. On se sert généralement de carbonate de chaux et d'acide chlorhydrique. La réaction est la suivante :

$$CaO.CO_2 + HCl = CaCl + HO + CO_2.$$

Pour préparer commodément ce gaz à l'état de pureté, on emploie le marbre blanc et l'acide chlorhydrique. Le marbre concassé étant introduit dans un flacon, on verse par le tube de sûreté d'abord une certaine quantité d'eau, puis de l'acide chlorhydrique ordinaire; le gaz se dégage à froid et peut être recueilli sur l'eau, bien qu'il soit un peu soluble dans ce liquide (fig. 28).

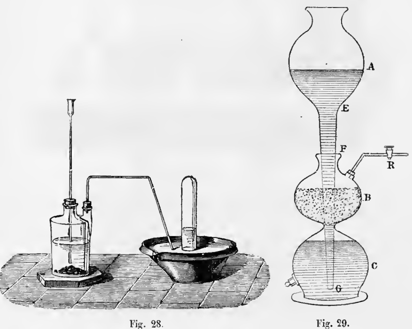


Fig. 28. Fig. 29.

Les appareils continus sont d'un usage très répandu, et très commode dans le cas de l'acide carbonique. Celui qui est représenté dans la fig. 29 contient le marbre dans la boule du milieu B : on verse par l'ouverture supérieure de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. La boule supérieure A, destinée à emmagasiner l'acide, lorsque le robinet R est fermé et que la pression s'établit de manière à faire remonter le liquide par le tube central, doit être naturellement d'un

volume supérieur ou au moins égal à celui de la boule inférieure C, condition rarement remplie dans les appareils que l'on trouve habituellement dans le commerce.

S'il s'agit de recueillir le gaz sur le mercure, ces appareils ne peuvent en général produire une pression suffisante pour déplacer 1 ou 2 centimètres de mercure. Il est donc bon de donner au tube EF une longueur suffisante, comme l'indique notre figure.

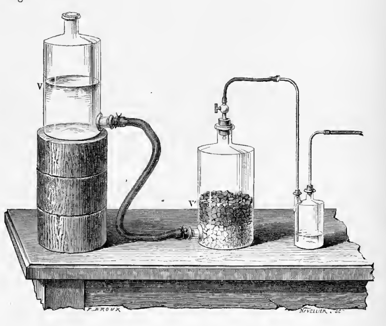


Fig. 30.

Les appareils représentés dans les figures 30 et 31 sont bien connus et n'ont pas besoin d'être de nouveau décrits : ils sont moins facilement transportables que le précédent, et servent avec avantage lorsqu'il s'agit de distribuer le gaz carbonique, à travers une canalisation, dans un laboratoire.

Quel que soit le dispositif employé, si l'on veut préparer le gaz à l'état de pureté, on le fera barboter à travers un flacon laveur à eau, pour séparer les traces de gaz chlorhydrique qui pourraient être entraînées, puis à travers des flacons à acide sulfurique, pour le priver de vapeur d'eau. La dessiccation est achevée sur une colonne à ponce sulfurique.

Avec l'acide chlorhydrique, le dégagement est facile et régulier, parce que, le chlorure de calcium formé étant très soluble, les morceaux de marbre restent constamment en contact direct avec l'acide qui les attaque ; il n'en est pas de même si l'on emploie l'acide sulfurique :

$$SO^4H + CO^3Ca = SO^4Ca + HO + CO^2 ;$$

dans ce cas, il se forme du sulfate de chaux, qui est peu soluble, se dépose sur

le carbonate, et le préserve ainsi contre l'action de l'acide : l'acide sulfurique est cependant employé à cette préparation dans les appareils industriels, qui sont munis d'agitateurs permettant de renouveler les contacts.

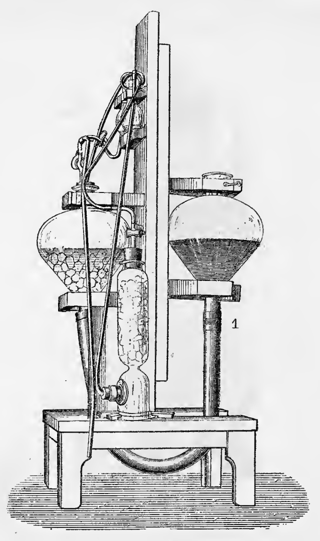


Fig. 31.

Lorsqu'on veut avoir un courant lent et continu d'acide carbonique, on peut recueillir le gaz produit par les fermentations. Stolba (*Chem. Centralblatt.*, t. V, p. 155; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 559) conseille d'ajouter 1/2 pour 100 en volume de levure à du sucre brut dissous dans 4 fois son poids d'eau. Les vases doivent être spacieux pour éviter l'entraînement de la mousse dans les appareils;

on peut également employer les mélasses en les dissolvant dans 3 fois leur poids d'eau, et en faisant passer le gaz dans du sulfate de fer pour lui enlever de petites quantités de bioxyde d'azote, puis sur une colonne de charbon.

Préparation industrielle. — On utilise dans l'industrie différents procédés pour produire économiquement l'acide carbonique.

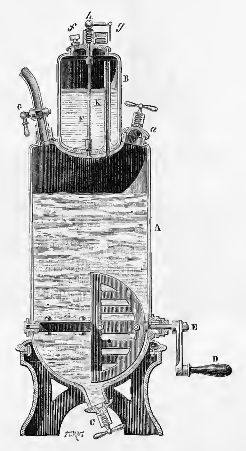


Fig. 32.

On fait agir l'acide sulfurique étendu sur des carbonates naturels tels que la craie ou le carbonate de magnésie. L'opération peut être effectuée dans un appareil du genre de celui que représente la figure 32.

C'est un cylindre A de cuivre doublé de plomb, muni d'un agitateur à palettes qu'on manœuvre par la tige ED passant dans un presse-étoupes. On introduit la craie par l'orifice *a* fermé au moyen d'une vis de pression. A la partie supérieure se trouve un réservoir B destiné à contenir et à déverser l'acide sulfurique. Le débit d'acide est réglé par la tige *gh*F qui porte en haut un pas de vis et en bas

une partie conique plus ou moins soulevée autour de laquelle se fait l'écoulement. L'orifice *f* sert à l'introduction de l'acide; le tube K établit l'égalité de pressiou entre les deux parties A et B. L'écoulement du gaz se fait par le tube G, et l'on-verture C sert à vider le sulfate de chaux produit. Des appareils de ce genre sont employés dans la fabrication de l'eau de Seltz (voir page 148).

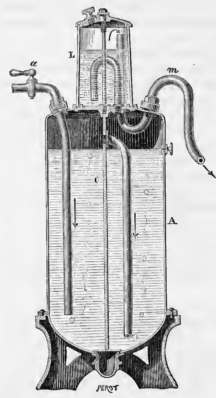


Fig. 33.

La figure 33 représente une disposition commode pour effectuer le lavage du gaz. C'est une sorte de flacon laveur triple. Le cylindre A est séparé en deux parties par une cloison C. Le gaz arrivant en *a*, sort à travers l'eau, monte à la partie supérieure, redescend par le tube *d* dans la seconde chambre, et remonte enfin par un tube courbé dans un récipient supérieur en verre, d'où il sort par un tube *m*, dans le sens indiqué par les flèches.

Il est encore d'autres sources industrielles d'acide carbonique : on peut se servir, par exemple, du gaz dégagé des carbonates calcaires pendant la fabrication de la chaux vive. Le dégagement d'acide carbonique peut être aidé par l'action d'un courant de vapeur d'eau, arrivant au fond des cornues qui contiennent la chaux portée au rouge sombre (Meschelynck). La combustion du charbon produit également ce gaz en grande quantité. Les gaz dégagés des fours à chaux renferment

donc l'acide carbonique provenant à la fois de la décomposition des carbonates et de la combustion du charbon. Diverses dispositions permettent de priver le gaz ainsi recueilli de l'azote et de l'oxyde de carbone qu'il peut renfermer. La plus simple consiste à l'absorber au moyen d'une solution de carbonate de soude, qu'on transforme en bicarbonate. En chauffant ensuite le bicarbonate, on en dégage le gaz pur.

M. J. Young (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIX, p. 380) propose de produire l'acide carbonique par la calcination des dolomies, dans des cornues où l'on peut à volonté faire passer un courant de vapeur.

A Kama, près de Téhistopol (Russie), on fabrique l'acide carbonique dans des fours à chaux chauffés au bois et fonctionnant d'une manière intermittente. Les gaz emmenés par un conduit d'une grande longueur (75 mètres) sont refroidis et lavés ; on s'en sert pour préparer du bicarbonate de soude dont on extrait ensuite l'acide carbonique : Le gaz est condensé dans trois chaudières qui contiennent chacune 3266 kilogr. de carbonate de soude et 13 200 litres d'eau, et qui peuvent absorber 1355 kilog. d'acide carbonique. Le chauffage en dégage 300 mètres cubes environ ou 594 k. d'acide carbonique. (Thyss : *Bull. de la Soc. chim.*, t. XII, 496.)

On peut encore utiliser l'acide carbonique produit par la fermentation des matières sucrées ; le gaz est également fixé sur du carbonate de soude.

Certaines eaux minérales gazeuses dégagent une assez grande quantité de ce gaz pour permettre une exploitation régulière (Vichy).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU GAZ ACIDE CARBONIQUE.

A la température et à la pression ordinaires l'acide carbonique est un gaz incolore dépourvu d'odeur et doué d'une saveur aigrelette très marquée.

Densité. — Sa densité est environ 1 fois 1/2 celle de l'air, soit 1,529 à 0° et sous la pression 760 millimètres. (Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. I, page 150.) Voici les chiffres trouvés par ce savant dans diverses conditions :

A 0 degré, sous la pression de	760mm,00. . .	1,52910
— —	374mm,13. . .	1,52366
— —	224mm,17. . .	1,52145
A 100 degrés, sous la pression de	760mm,00. . .	1,52418
— —	383mm,39. . .	1,52410

Regnault fait observer à ce sujet que si l'on calcule la densité théorique du gaz carbonique en prenant pour poids atomique du carbone le nombre 75,00 (O = 100) trouvé par M. Dumas, on obtient le nombre 1,52024 qui se rapproche beaucoup de celui qu'on trouve par expérience à la température 0°, et à la pression 224 millimètres. Si au contraire on calcule le poids atomique du carbone d'après la densité observée à 0°, et sous la pression 760 millimètres, on arrive à un nombre très voisin de 76,44, c'est-à-dire du chiffre admis autrefois par Berzélius, chiffre que cependant l'on ne peut plus considérer comme exact. Cet exemple montre avec

quelle circonspection il convient de se servir du poids atomique d'un gaz pour en déterminer la densité exacte ou réciproquement.

Le poids d'un litre d'acide carbonique à 0° et 760 millimètres est 1gr,9774 (Regnault).

Coefficient de dilatation. — Le coefficient de dilatation du gaz carbonique est notablement supérieur à celui de l'air. Comme il arrive avec les gaz facilement compressibles, les coefficients de dilatation déterminés par la mesure directe de l'augmentation de volume, sous pression constante, sont notablement plus grands que ceux déduits par le calcul de la mesure des forces élastiques que présente un même volume de gaz à 0° et à 100°. Regnault a trouvé par ces deux méthodes les valeurs suivantes de $1+100\,\alpha$.

	A volume constant.			A pression constante	
1	$1+100\,\alpha =$	1,36844	1	$1+100\,\alpha =$	1,37048
2		1,36981	2		1,37088
3		1,36913	3		1,37100
4		1,36848	4		1,37094
	Moyenne :	1,36891	5		1,37144
				Moyenne :	1,37099

Les deux coefficients sont donc 0,00369 et 0,00371. La différence entre les deux nombres est plus grande qu'avec l'air et les gaz permanents.

Ce coefficient augmente, comme l'a remarqué Andrews, lorsqu'on opère sous de fortes pressions : il devient beaucoup plus grand que celui de l'air et se rapproche de celui de l'acide liquide.

Pressions en atmosphères.		Coefficient de dilatation.
22,26	de 6° à 63°	0,005499
	de 63 à 100°	0,005081
31,06	de 6 à 63°	0,006826
	de 63 à 100°	0,005876
40,06	de 6 à 63°	0,009841
	de 63 à 100°.	0,007194

COMPRESSION DE L'ACIDE CARBONIQUE.

L'étude de la compressibilité de l'acide carbonique à diverses températures a donné lieu à de très-importants travaux, parmi lesquels nous résumerons principalement les belles expériences d'Andrews (*Philos. Transact.*, 1869, p. 575; *Chem. Soc.* (2), VIII, 74; *Proc. Roy. Soc.*, XVIII, 42; *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXI, p. 200), expériences qui ont jeté un jour tout nouveau sur les phénomènes accompagnant la liquéfaction des gaz.

L'appareil dont s'est servi le savant anglais consiste en un tube de verre étroit, presque capillaire et à parois très-épaisses (fig. 34). Ce tube est fermé à celle de ses extrémités qui est en dehors de l'appareil ; l'autre partie, d'un diamètre à peu

près double, est ouverte. La partie étroite est jaugée. Le tube renferme le gaz à étudier, isolé au moyen d'un peu de mercure. Le système est mastiqué dans une armature métallique que l'on fixe à l'aide d'écrous à la partie supérieure d'un cylindre métallique très résistant et entièrement plein d'eau. On conçoit qu'en enfonçant le piston à vis placé à la base de l'appareil, on comprime autant qu'on le veut l'eau du cylindre et par suite le gaz lui-même. La portion extérieure peut être maintenue à température fixe. Cette disposition rappelle celle que M. Cailletet a utilisée plus récemment dans son appareil, avec de très notables différences cependant, puisque dans ce dernier instrument la pression est obtenue à l'aide d'une presse hydraulique, et surtout peut être subitement réduite, ce qui a permis d'observer les phénomènes de refroidissement produits par la détente brusque.

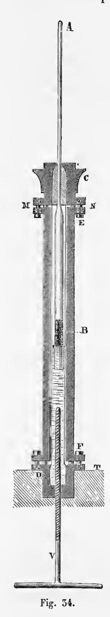


Fig. 34.

Andrews a observé qu'à des températures inférieures à + 30°, on détermine la liquéfaction partielle de l'acide carbonique à des pressions d'autant plus faibles que la température est plus basse : il y a donc analogie, sous ce rapport, entre le gaz carbonique et les vapeurs saturées. Voici le tableau des points de liquéfaction de l'acide carbonique entre 0° et + 28°. (Voir plus loin, tensions d'après Regnault, Faraday, Donny et Mareska.)

Températures	Pressions en atmosphères.
0°,	35,04
+ 5°,45	40,44
11°,45	47,04
16°,92	53,77
22°,22	61,13
25°,39	65,78
28°,30	70,39

Si la température est plus élevée que 30°,92, l'acide gazeux cesse de prendre l'état liquide, quelle que soit la pression à laquelle on le soumet. Ainsi, on a pu l'amener à occuper le 1/447 de son volume primitif sans le faire changer d'état. C'est cette température à laquelle la liquéfaction ne se produit plus que l'on a désignée sous le nom de *point critique*.

Le point critique est donc pour l'acide carbonique très voisin de + 31°. Il est facile de voir le passage subit de l'état liquide à l'état gazeux, en chauffant vers 31° ou en tenant simplement dans la main un petit tube scellé à moitié plein d'acide liquide : c'est un phénomène étrange et saisissant à observer que la transformation inverse du gaz en liquide pendant le refroidissement, transformation qui s'accompagne d'une fluctuation singulière dans la masse gazeuze, jusqu'au moment où l'on voit paraître d'abord un ménisque à contours indécis, et enfin la surface nette qui sépare le liquide du gaz.

Andrews a étudié, à diverses températures inférieures ou supérieures au point critique, la compressibilité de l'acide gazeux.

Soit f la température, p la pression en atmosphères, et $\frac{v}{V_0}$ le rapport entre le volume de l'acide comprimé à t^0 et son volume à 0^0 sous la piession 760^{mm}. On a trouvé :

A la température moyenne de $+6^0,7$:

p.	$\frac{v}{V_0}$
13.22	0.07143
20.10	0.04456
24.81	0.03462
31.06	0.02589
40.11	0.01754

A la température moyenne de $+63^0,7$:

p.	$\frac{v}{V_0}$
16.96	0.06931
54.53	0.01871
106.88	0.00665
145.54	0.00278
222.92	0.00277

A la température moyenne de $+100^0$:

p.	$\frac{v}{V_0}$
16.80	0.07914
53.81	0.022178
105.69	0.01001
145.44	0.00625
223.57	0.00359

Ces expériences ont été représentées par des courbes dont les abscisses figurent les pressions, et dont les ordonnées correspondent aux volumes qu'occupe un même volume initial de gaz à la pression indiquée par les abscisses (fig. 35). Ces courbes sont différentes à chaque température; au-dessous du point critique, jusqu'au moment où la liquéfaction commence, elles se réduisent à des lignes droites, s'approchant de l'axe des x plus rapidement qu'il n'arriverait avec un gaz permanent. Lorsque la liquéfaction est commencée, les ordonnées diminuent brusquement. Cette diminution brusque s'observe encore pour des pressions plus élevées lorsqu'on opère au voisinage de $30^0,92$, point critique. Enfin, quelques degrés au delà de ce point, la courbe rappelle celle des variations de volume d'un gaz parfait, la contraction étant cependant plus grande que ne l'indique la loi de Mariotte. Ainsi, si l'on examine la courbe correspondant à $13^0,1$, on y voit à partir de 49 atmosphères un changement brusque tel que l'acide carbonique est réduit à un volume représentant environ les $3/5^{es}$ du volume d'un gaz parfait soumis aux mêmes condi-

tions (voir les courbes relatives à l'air). Au delà de 30°,92, température à laquelle, sous aucune pression, la liquéfaction n'a plus lieu, à 31°,1 par exemple, la courbe

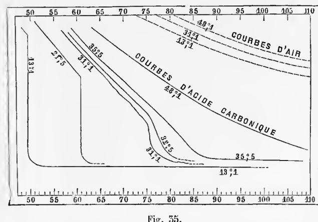


Fig. 35.

indique une diminution régulière du volume jusque vers 73 atmosphères, puis, pour une augmentation de pression très faible, de 73 à 75 atmosphères, un changement rapide se produit, le volume se réduit de moitié; à 32°,5, à 35°,5, ces changements sont de moins en moins visibles, enfin, à 48°,5, la courbe est analogue à celle de l'air et ne présente plus de points singuliers.

L'examen de ces courbes successives permet de comprendre comment l'acide carbonique peut passer par des transitions insensibles de l'état gazeux à l'état liquide, sans que l'œil le plus attentif puisse saisir un changement dans les apparences extérieures : c'est en effet ce qui arrive lorsque après avoir comprimé le gaz à 150 atmosphères par exemple et à une température au-dessus du point critique, on laisse cette température s'abaisser lentement : par une série de changements successifs, l'état physique du corps se modifie, sans qu'on puisse apercevoir le liquide. On constate cependant que le gaz s'est bien liquéfié en voyant se produire une ébullition lorsqu'on diminue la pression.

Ces faits ne sont pas spéciaux à l'acide carbonique; il y a, pour chaque liquide volatil et pour chaque gaz, un point critique, une température à laquelle la transformation en gaz devient totale dans un espace limité. Les études d'Andrews sur le gaz carbonique ont eu cet important résultat d'expliquer la cause des insuccès de toutes les expériences où l'on avait tenté de liquéfier les cinq gaz permanents; en effet, dans les conditions de température où l'on opérait jusque-là, ces gaz se trouvaient au delà de leur point critique; ils ne pouvaient être amenés à l'état liquide que sous l'influence d'un froid très intense combiné à une forte pression : ce sont ces conditions que MM. Caillet et et Pictet ont réalisées depuis.

(Voyez aussi : Amagat, Sur la compressibilité de l'acide carbonique et de l'air sous faible pression et à température élevée, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 306.)

LIQUÉFACTION DU GAZ CARBONIQUE.

La liquéfaction de l'acide carbonique a été facilement réalisée par Faraday, au moyen du tube scellé à deux branches dont il a fait un si fréquent usage. L'une des deux branches contenait un carbonate dont on dégageait le gaz, avec de l'acide sulfurique, l'autre branche était refroidie et recevait le liquide condensé. (*Philos. Trans.* 1823, p. 160.)

De tous les gaz de liquéfaction difficile, c'est l'acide carbonique qui a été le plus fréquemment préparé en grande quantité : aussi a-t-on imaginé divers appareils qui permettent de l'obtenir sur une large échelle. Le plus connu est celui de Thilorier (1834). (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LX, p. 427.) Cet appareil est en somme une application des méthodes de Faraday.

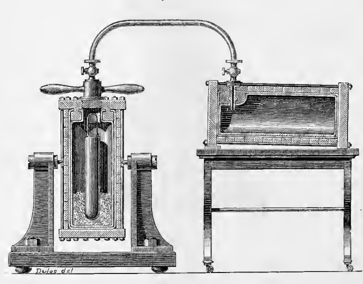


Fig. 36.

Deux cylindres à parois de fonte très épaisses (fig. 36), sont disposés l'un verticalement, l'autre horizontalement. Un tube de cuivre de faible diamètre les relie l'un à l'autre et peut être fermé par un robinet. Le premier de ces cylindres est le générateur d'acide carbonique ; il contient du bicarbonate de soude, au-dessus duquel est suspendue une éprouvette pleine d'acide sulfurique (1800gr de bicarbonate de soude, 4 litres d'eau tiède, 1000gr d'acide sulfurique). Lorsque le système est clos, on détermine un mouvement de bascule autour de deux tourillons, de manière à faire écouler l'acide sur le sel ; une énorme quantité de gaz se dégage ; on la fait distiller à travers le robinet dans le second cylindre, qu'on refroidit avec de l'eau : on peut séparer le générateur du récipient, introduire une nouvelle charge de bicarbonate de soude et recommencer l'opération. On voit que dans cet appareil

comme dans le tube de Faraday, le gaz se liquéfie sous sa propre pression. Comme la température s'élève pendant la réaction, cette pression peut à certains moments dépasser de beaucoup celle qui serait nécessaire pour produire la liquéfaction aux températures ordinaires.

Cet appareil, construit en fonte, ne présentait pas, malgré l'épaisseur des parois, une résistance suffisante : il occasionna un accident mortel. M. Deleuil l'a modifié et rendu plus solide en entourant le réservoir de cercles épais en fer. Le récipient, en forme de cylindre arrondi, était fixé sur deux roues qui permettaient de le transporter facilement d'un lieu à un autre. Pendant de longues années, cet appareil a servi à Paris aux expériences de cours relatives à l'acide carbonique liquide.

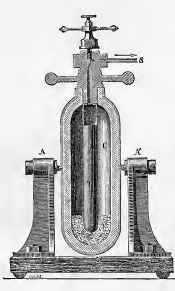


Fig. 57.

Dans l'appareil de MM. Donny et Mareska, le récipient est constitué par un cylindre de cuivre doublé de plomb. L'extérieur est garni de cercles de fer. La disposition est d'ailleurs analogue. Le système est d'une solidité extrême; il peut, dit-on, résister à des pressions de 1000 atmosphères ; en tout cas, l'explosion d'un appareil de cette nature serait moins dangereuse que celle d'un appareil en fonte (fig. 57).

L'appareil de Nätterer, perfectionné par M. Bianchi, permet aussi d'obtenir aisément le gaz carbonique liquide (Voir T. 1, p. 508, 1er fascicule). Mais cet instrument a été surtout employé à la liquéfaction du protoxyde d'azote.

Avec l'appareil de M. Cailletet on peut aujourd'hui démontrer facilement et sans aucun danger la liquéfaction de l'acide carbonique à un nombreux auditoire. Cet instrument, que nous ne décrirons pas de nouveau ici (T. I, 1er fascicule, p. 516), se prête à toutes sortes d'études physiques ou chimiques sur l'acide carbonique liquide : mais les petites dimensions du tube où se comprime le gaz ne permettent pas d'en préparer de grandes quantités, ni de le recueillir à l'air. Aussi M. Cailletet a-t-il imaginé récemment un nouvel appareil à l'aide duquel on obtient

sur une large échelle la liquéfaction de divers gaz, en particulier de l'acide carbonique. Voici la description sommaire de ce nouvel instrument.

L'emploi des pompes actuellement en usage pour la compression des gaz nécessite une grande dépense de force, et leur effet utile est souvent très restreint par suite de l'espace nuisible existant entre le piston et le fond du cylindre. Dans le récent appareil de M. Cailletet, l'espace nuisible est tout à fait supprimé à l'aide d'une couche de mercure qui recouvre le piston. La figure 38 représente la portion essentielle de l'appareil et la fig. 39 en fait voir la disposition d'ensemble.

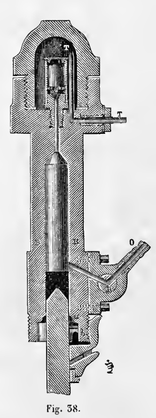


Fig. 38.

L'extrémité d'un balancier mis en mouvement par un homme ou par un appareil moteur quelconque, imprime à un piston plongeur un mouvement alternatif dans le cylindre B ; les cuirs emboutis *a* et *b* et le mercure qui couvre le piston s'opposent absolument à toute déperdition des gaz ou à toute rentrée d'air. Il n'y a point de soupape d'aspiration. Le gaz à comprimer, provenant d'un appareil continu ou d'un gazomètre, est introduit par le robinet d'acier R, ouvert ou fermé au moment voulu par le moyen de deux cames qui suivent le mouvement de rotation du volant. Chaque révolution de ce volant comprime environ 1/3 de litre de gaz, de sorte qu'un travail mécanique en somme peu considérable permet de condenser en moins d'une heure plusieurs centaines de grammes d'acide carbonique.

Lorsque la tension devient suffisante dans le corps de pompe, la soupape d'ébonite S se soulève, le gaz passe dans la chambre supérieure et en sort par le tube T pour se rendre à travers un tube de cuivre flexible dans le récipient qui doit le contenir.

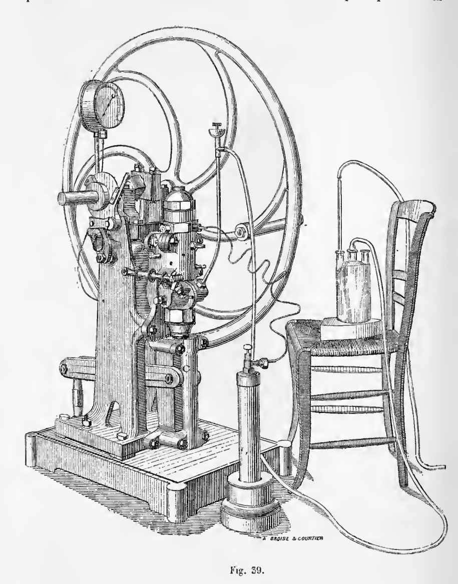


Fig. 39.

tenir. Un second tube, que la figure ne montre point, communique avec un manomètre.

Une des difficultés de l'appareil consiste dans le graissage des pièces en mouvement au contact du piston de mercure : Ce liquide s'unit en effet aisément aux différentes huiles ou graisses généralement en usage, et donne ainsi une masse

presque solide. On pare à cet inconvénient en graissant avec la glycérine, ou mieux avec la *vaseline* (produit de la distillation des pétroles).

Grâce au mouvement du mercure dans le corps de pompe, le système s'échauffe peu ; il n'est même pas besoin de refroidir.

M. Cailletet a fait construire, pour recueillir le gaz condensé, un récipient très commode et sans danger, qui consiste en un faisceau de tubes métalliques verticaux, dont les extrémités communiquent entre elles et se rejoignent dans un robinet à pointe conique par où l'on extrait le liquide : l'ensemble de ces tubes contient environ 4 litres de liquide.

Différents autres systèmes peuvent être employés pour obtenir l'acide carbonique liquide. MM. Drion et Loir le produisent en refroidissant l'acide gazeux par de l'ammoniaque liquide dont on active l'évaporation en faisant le vide : La température s'abaisse vers —87°. Le gaz carbonique traversant un tube en U placé dans un tel liquide, s'y liquéfie à la pression ordinaire ; si l'on augmente un peu la pression, la liquéfaction devient beaucoup plus facile.

Voici le dispositif employé :

150^{cc} d'ammoniaque liquide (obtenue en utilisant le froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux liquide ; on remplace aujourd'hui très avantageusement ce dernier liquide par le chlorure de méthyle que l'industrie prépare abondamment) sont placés dans une cloche de verre renversée, sur l'ouverture de laquelle s'applique exactement, à l'aide d'une garniture métallique, une plaque portant deux orifices : dans l'un passe un tube bouché, descendant au fond de la cloche ; l'autre communique avec la machine pneumatique. L'acide carbonique gazeux, produit par la calcination du bicarbonate et séché sur du chlorure de calcium, passe à travers le tube qui plonge dans l'ammoniaque liquide : on active alors l'évaporation au moyen du vide, tout en laissant la pression du gaz carbonique atteindre 3 ou 4 atmosphères : au bout de peu de temps on voit se former dans le tube des cristaux transparents d'acide carbonique.

Dans son appareil destiné à liquéfier l'oxygène, M. Pictet produit de grandes quantités d'acide carbonique liquide, sous la double influence du froid et de la pression : dans ce système le gaz se liquéfie sous des pressions de 4 à 6 atmosphères, à des températures voisines de — 70°, obtenues par l'évaporation de l'acide sulfureux liquide. Le froid produit ensuite par l'évaporation de l'acide carbonique est utilisé pour liquéfier l'oxygène.

État naturel. — Il se pourrait que certains cristaux naturels renfermassent de l'acide carbonique liquide (Simmler, *Pogg. Ann*, t. CV, p. 460). D'après Hartley, les cavités de certains échantillons de quartz contiendraient de l'acide carbonique liquide (*Journ. of the Chem. Society* (2), t. XV, p. 239). D'après Vogelsang et Geissler, certains minéraux (quartz, topaze, améthyste) renferment de l'acide liquide en contact avec une petite bulle d'eau à laquelle il ne se mélange pas.

Propriétés de l'acide carbonique liquide. — D'après Regnault, l'acide carbonique liquide bout à — 78°,2, sous la pression de 760 millimètres. Sa dilatation, sous l'influence de l'élévation de température, est indiquée dans le tableau suivant :

Températures.	Volumes.
— 10°	0,9517
0	1.0000
+ 10	1.0585
+ 20	1.1457

Andréeff a trouvé pour poids spécifique à 0° : 0,9470 ; Thilorier avait donné les nombres : 0,90 à — 20°; 0,83 à 0°; 0,60 à + 30°, et observé par suite la grandeur du coefficient de dilatation de ce liquide, qui, comme les gaz liquéfiés en général, se dilate à la manière des gaz, et même plus rapidement (coefficient de dilatation : de 0 à + 10°, 0,00633 ; de 10° à 30°, 0,02067). On vérifie très aisément cette dilatation facile en échauffant dans la main un de ces tubes scellés contenant de l'acide liquide, que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce : en peu d'instants le volume augmente d'une fraction considérable : ces dilatations énormes ont été observés par Drion sur d'autres liquides du même genre.

Les forces élastiques de l'acide carbonique liquide ont été étudiées par Regnault : ces expériences, faite savec l'appareil de Thilorier, ont été poussées jusqu'à une température supérieure à 40°, c'est-à-dire à un point où l'acide carbonique n'existe plus qu'à l'état gazeux, d'après ce que nous ont appris les recherches récentes sur le point critique : nous transcrivons les chiffres calculés par Regnault, à l'aide d'une formule d'interpolation (*Relation des expériences*, etc., t. II, p. 625).

Températures	Forces élastiques en millimètres de mercure.
— 25°	13 007,02
— 20	15 142,44
— 15	17 582,48
— 10	20 340,20
— 5	23 441,34
0	26 906,60
+ 5°	30 753,80
+ 10	34 998,65
+ 15	39 646,86
+ 20	44 716,58
+ 25	50 207,32
+ 30	56 119,05
+ 35	62 447,30
+ 40	69 184,45
+ 45	76 314,60

Ces nombres sont un peu inférieurs à ceux qui avaient été obtenus par Faraday, et par Mareska et Donny :

Températures.	Tensions en atmosphères	
	d'après Faraday.	d'après Mareska et Donny.
— 59°,4	4,6	»
— 48°,8	7,7	»

Températures.	Tensions en atmosphères d'après Faraday.	d'après Mareska et Donny.
— 36°,6	12,5	»
— 30°,5	15,4	»
— 26°,1	17,8	»
— 20°,0	21,5	23,6
— 15°,0	24,7	25,3
— 12°,2	26,8	»
— 10°,0	»	27,5
— 9°,4	29,1	»
— 5°,0	33,1	36
0°,0	38,5	42
+ 6°,3	»	46
+ 10°,0	»	52
+ 15°,5	»	57
+ 19°,0	»	63
+ 23°,5	»	68
+ 27°,0	»	74
+ 30°,7	»	80

Pour épuiser ce sujet, nous parlerons immédiatement des propriétés chimiques de l'acide carbonique liquéfié.

Ce liquide n'est pas, comme on pourrait le croire, doué de propriétés chimiques bien énergiques. Thilorier a indiqué quelques-unes de ces propriétés sans entrer dans le détail des expériences. Gore (*Proceedings Royal Soc.*, t. XI, p. 85; *Journal Chem. Soc.*, t. XV, p. 163) a étudié un assez grand nombre de réactions, à l'aide

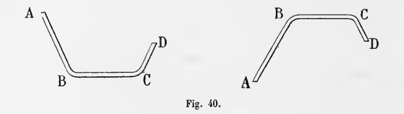


Fig. 40.

de petits appareils très simples, consistant en tubes de verre épais ABCD (fig. 40), fermés en A, renfermant en AB du sesquicarbonate d'ammoniaque, et en C dans la partie horizontale de l'acide sulfurique. L'extrémité D était fermée par un bouchon de gutta-percha, enduit de paraffine dissoute dans le chloroforme, et solidement maintenu par des fils : le bouchon portait à sa base un petit tube contenant la substance sur laquelle devait agir le liquide carbonique. En retournant avec précaution le tube, on établissait le contact entre l'acide et le sel : le gaz se comprimait et se liquéfiait dans la petite branche CD convenablement refroidie : un tiers environ de ces appareils ont fait explosion pendant l'expérience.

D'après Gore, l'acide liquide serait réduit par le potassium et le sodium.

Ses propriétés dissolvantes rappellent celle de l'alcool et de l'éther; il dissout le camphre, l'iode, la naphtaline, la résine, l'acide borique, les iodure et chlorure de phosphore, les bromures d'arsenic et d'antimoine. Il ne dissout point les sels oxygénés. Il est sans action sur le tournesol. Il dissout la matière colorante brune de la gutta-percha. Le caoutchouc, plongé dans ce liquide, semble d'abord ne pas subir d'altération, mais se gonfle considérablement quand on l'expose à l'air, puis reprend sa dimension ordinaire et conserve une couleur blanche. Un grand nombre d'autres corps étudiés par Gore sont insolubles.

Expériences de M. Cailletet. — Voici d'autres résultats indiqués par M. Cailletet (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1272).

Le liquide carbonique ne conduit pas l'électricité : deux fils de platine séparés par une couche liquide de 1/20 de millimètre d'épaisseur interceptent le courant de 3 éléments Bunsen : un galvanomètre placé dans le circuit n'est pas dévié.

L'étincelle électrique, produite par une forte bobine d'induction, peut jaillir, mais difficilement, au sein du liquide en produisant une vive lumière blanche : il n'y a point de dépôt de charbon, ni aucune décomposition apparente.

La mesure du coefficient de compressibilité n'a pas fourni de résultats constants, sans doute à cause de la présence d'une petite quantité de gaz étranger non condensable qu'il est difficile d'éviter.

Le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le chlorure de calcium ne sont pas dissous : le carbonate de potasse est transformé en bicarbonate, insoluble lui-même dans le liquide. Le carbonate de chaux (spath et craie) n'est pas attaqué, même au bout d'une heure, sous des pressions variant de 40 à 130 atmosphères.

Le soufre et le phosphore sont insolubles : l'iode se dissout en petite quantité et communique au liquide une coloration violet pâle analogue à celle que prendraient dix centimètres cubes de sulfure de carbone auxquels on ajouterait cinq milligrammes d'iode. L'eau ne dissout pas une grande quantité d'acide carbonique; l'excès du gaz liquéfié vient nager à la surface.

L'huile de pétrole en dissout cinq ou six fois son volume; si le gaz liquéfié est en excès, il surnage en présentant avec l'huile un plan de séparation très net. En diminuant la pression, on voit l'acide carbonique en excès prendre brusquement l'état gazeux, puis le gaz dissous s'échappe en bouillonnant.

Le sulfure de carbone se mélange en faible proportion. L'éther absorbe des quantités considérables de gaz liquéfié. Les huiles grasses se dissolvent faiblement. Le suif blanchit à la surface en perdant les liquides gras qu'il contient. La stéarine et la paraffine sont insolubles.

L'action de l'acide carbonique liquide sur les métaux alcalins est particulièrement intéressante. Avec l'amalgame de sodium, aucune action vive ne se produit; avec le métal lui-même, M. Cailletet a observé la formation d'une légère couche de bicarbonate dont il attribue l'existence à une petite quantité d'humidité et non à une véritable combinaison. En effet, dans cette expérience il s'était formé seulement une trace d'hydrogène sans dépôt de charbon et sans oxyde de carbone. Plusieurs de ces faits sont en contradiction avec ceux que Thilorier a rapportés dans son mémoire.

Acide carbonique solide. — La solidification de l'acide carbonique se réalise très facilement lorsqu'on ouvre dans l'air le robinet d'un récipient contenant de l'acide carbonique liquide, en l'inclinant de manière à faire sortir le liquide : au contact de l'air, une grande partie de l'acide se réduit en vapeur et emprunte au reste du liquide, pendant ce changement d'état, une quantité de chaleur telle, que l'abaissement de température devient suffisant pour en congeler une partie : cette opération s'exécute d'habitude dans une sorte de boîte en laiton mince, formée de deux parties concaves munies chacune d'un manche constitué par un tube entouré lui-même d'un autre tube (fig. 41). Le jet de gaz mélangé de gouttes liquides arrive par le tube représenté latéralement, qu'on adapte à la tubulure de l'appareil : après être entré dans la boîte, en suivant une direction tangentielle aux parois, il se brise contre une languette de métal. L'acide carbonique solide s'accumule dans l'intérieur, tandis que l'excédent de gaz s'échappe par des trous ménagés dans le fond des deux demi-boîtes : en séparant ensuite les deux parties, on recueille une masse solide, d'aspect semblable à la neige et très légère. Cette substance s'évapore à l'air plus lentement que l'acide liquide : on en peut conserver des quantités notables pendant 2 ou 3 heures à l'air libre. Cette lente évaporation s'explique par la nature physique du produit qui, comme toutes les substances floconneuses, est mauvais conducteur de la chaleur.

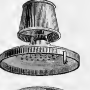




Fig. 41.

Lorsqu'on place sur la main un morceau d'acide carbonique solide, la sensation de froid qu'on éprouve n'est pas aussi intense qu'on pourrait l'imaginer : on admet, pour expliquer ce fait, que la peau est protégée par suite d'un effet de caléfaction, analogue à celui qui empêche le contact immédiat d'une goutte d'eau avec une lame de métal chauffée au rouge. Mais si l'on établit un contact réel entre le fragment solide et la peau, en le comprimant avec les doigts, la sensation de brûlure devient beaucoup plus douloureuse, et l'effet produit rappelle celui que détermine le contact d'un corps chaud.

On peut obtenir l'acide solide sous forme de masse transparente, ressemblant à de la glace, en refroidissant l'acide liquide dans un mélange du liquide lui-même avec de l'éther. MM. Drion et Loir l'ont également préparé sous cette forme, au moyen du froid produit par l'évaporation rapide de l'ammoniaque liquide, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique (— 87°) : en écrasant la masse transparente, on la sépare en fragments cubiques de quelques millimètres de côté. (*Comptes rendus*, t. LII, p. 748.)

D'après Regnault, lorsqu'un thermomètre à air est plongé dans l'acide carbonique solide, s'évaporant librement à l'air sous la pression 760 millimètres, sa température s'abaisse à — 78°,2. (*Ann. de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVI, p. 259.)

D'après Mitchell, dans l'air à + 30°, la température s'abaisserait à — 89° et à — 97° dans le vide. Les tensions de l'acide solide sont, d'après Faraday :

Températures.	Atmosphères.
— 99°,4	1,14
— 77°,2	1,36
— 70°,5	2,28
— 63°,2	3,6
— 59°,4	4,6
— 57°,0	5,33

La température d'ébullition est donc voisine de — 99°, en admettant le premier de ces chifffres qui correspond à une tension d'environ une atmosphère. Le point de fusion, d'après Faraday, est vers — 57° (pression 5,33), vers — 65°, d'après Mitchell.

On peut, à l'aide de cette singulière substance, réaliser la production de températures extrêmement basses, surtout en l'additionnant d'éther : l'éther agit sans doute en augmentant la conductibilité et en permettant, par suite, une évaporation plus rapide. Dans un tel mélange, le mercure prend instantanément la forme solide, et peut être martelé comme du plomb; la plupart des gaz se liquéfient. Si l'on veut produire un froid plus intense encore, on activera l'évaporation en plaçant le mélange sous le récipient d'une machine pneumatique : on atteint ainsi des températures inférieures à 100° au-dessous de zéro. L'acide liquide, refroidi dans un tube placé au milieu d'un pareil mélange, ne s'évapore pas beaucoup plus vite que de l'eau dans l'air à + 30°. L'alcool, à ces températures, devient épais et visqueux, mais ne prend pas la forme solide.

Emplois de l'acide carbonique liquide. — L'acide carbonique liquide devient depuis peu de temps, en Allemagne, un véritable produit industriel. D'après de récentes informations, M. F. A. Krupp[1] a commencé à le fabriquer en grand dans ses usines, et l'a appliqué à diverses opérations de la métallurgie du fer : il l'a également employé comme force motrice. L'utilisation de l'acide carbonique liquide comme moteur a été souvent tentée, mais ne semble pas s'être généralisée jusqu'ici : cependant, on sait qu'on construit aujourd'hui des torpilles mises en mouvement par l'acide carbonique liquide. Une autre application intéressante a été faite à Berlin par le major Witte, qui a installé sur les pompes à vapeur de cette ville un système permettant de se servir de l'acide carbonique liquide comme moteur, jusqu'au moment où la pression de la vapeur d'eau dans la chaudière devient suffisante; cette disposition permet de gagner quelques minutes : la machine fonctionne avec deux récipients contenant 8 k. d'acide, dont une partie seulement est utilisée, le reste passant à l'état solide par le froid dû à la vaporisation : on se sert d'abord d'acide carbonique seul, puis d'acide carbonique et de vapeur d'eau simultanément, enfin de vapeur d'eau seule.

1. Les récipients d'acide carbonique liquide de l'usine Krupp en contiennent jusqu'à 100 k. Ce sont des vases de fonte reposant sur des chariots et munis d'appareils de chauffage, pour renouveler la chaleur soustraite par l'évaporation. Le transport par chemins de fer est autorisé moyennant certains règlements, qui régissent les dimensions à donner aux vases et l'épaisseur des parois, et qui prescrivent l'essai de ces vases sous des pressions de 250 atmosphères.

L'emploi de l'acide carbonique liquide a été essayé pour obtenir la pression nécessaire au débit des pompes à bière.

Rappelons l'heureux parti que M. Pictet, dans ses expériences sur la liquéfaction des gaz permanents, a su tirer du froid produit par l'évaporation de l'acide solide dans le vide.

SOLUBILITÉ.

L'acide carbonique est soluble dans l'eau. Les coefficients d'absorption aux diverses températures et à la pression 760, déterminés par Bunsén, sont représentés par la formule :

$$C = 1,7967 - 0,07761\ t + 0,0016424\ t^2.$$

Il est plus soluble dans l'alcool; pour ce dernier liquide on a :

$$C = 4,32955 - 0,09395\ t + 0,00124\ t^2.$$

Voici le tableau des chiffres donnés par Bunsen (*Méthodes gazométriques*).

Températures.	SOLUBILITÉS dans l'eau.	dans l'alcool.
0°	1,7967	4,3295
2°	1,6481	4,1466
4°	1,5126	3,9736
6°	1,3901	3,8105
8°	1,2809	3,6573
10°	1,1847	3,5140
12°	1,1018	3,3807
14°	1,0321	3,2573
16°	0,9753	3,1438
18°	0,9318	3,0204
20°	0,9014	2,9465

On voit qu'à la température ordinaire, vers 15°, l'eau dissout sensiblement son volume de gaz carbonique : on peut dire, d'une manière approchée, que ce liquide dissout son propre volume de gaz carbonique à toutes les pressions.

D'après la loi de Henry et Dalton, les coefficients d'absorption, ou les volumes de gaz absorbés réduits à 0° et à la pression 760 millimètres, devraient être proportionnels aux pressions : c'est-à-dire que, pour des pressions P et $P + n$, il y aurait entre ces pressions et les coefficients A et $A + n$, la relation

$$\frac{A + n}{A} = \frac{P + n}{P}.$$

En réalité, cette relation n'est pas exacte, d'après MM. de Khanikof et Longuinine (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XI, p. 412) : la différence n'est pas nulle et croît régulièrement pendant que la pression augmente. Voici les résultats observés

par ces savants : α représente le volume (réduit à 0° et à la pression 760°) d'acide carbonique absorbé par un volume d'eau sous la pression P.

P	α
697,71	0,9441
809,03	1,1619
1289,41	1,8647
1469,95	2,1623
2002,06	2,9076
2188,65	3,1764
2369,02	3,4857
2554,00	3,7152
2738,33	4,0031
3109,51	4,5006

M. de Wroblewski (*Comptes rendus*, XCIV, p. 1355), à l'aide d'un appareil dont on trouvera plus loin la description, a également étudié les lois de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau sous forte pression; il arrive aux résultats suivants :

1° *La température restant constante, le coefficient de saturation*, c'est-à-dire la quantité de gaz (mesurée à 0° et à la pression 760) que dissout 1^{cc} d'eau, *croît beaucoup moins vite que la pression, tout en tendant vers une certaine limite.*

2° *La pression restant constante, ce coefficient augmente lorsque la température s'abaisse.*

Ces énoncés sont justifiés par les chiffres ci-dessous :

P Pression en atmosphères.	S Coefficients de saturation.		$\frac{S}{P}$	
	à 0°	à 12°,43	à 0°	à 12°,43
1	1,797	1,086	1,797	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,965
15	21,95	13,63	1,463	0,909
25	26,65	17,11	1,332	0,855
20	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,25	1,124	0,775

Ces faits sont en contradiction avec les résultats de M. Khanikoff et Longuinine, d'après lesquels, comme nous l'avons vu, la solubilité de l'acide carbonique croît un peu plus vite que la pression.

Hydrates. — Le gaz carbonique forme avec l'eau une combinaison définie, ainsi que l'a fait voir M. de Wroblewski (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 212). En comprimant suffisamment du gaz carbonique au contact de l'eau, dans un espace maintenu à zéro, une partie des gaz se dissout, l'autre se liquéfie, et l'on a deux couches superposées, l'acide étant au-dessus. Si l'on détend le mélange comprimé, le refroidissement produira une trace de matière solide, qui, restant sur les parois du tube, servira de germe à la cristallisation, et on observera alors, en comprimant de nouveau, qu'à une certaine *pression critique* le tube se recouvre d'un givre

opaque : en décomprimant, le givre disparaît à cette même pression; on peut reproduire le phénomène aussi longtemps qu'on le veut, à la condition de ne pas diminuer la pression assez pour faire disparaître toute trace du corps solide.

La pression sous laquelle le givre se forme ou se détruit est variable avec la température, comme le montre ce tableau :

Températures.	Pressions. Atm.
0°,48	12,7
2°,7	16,7
3°,6	17,9
5°,3	21,8
6°,1	23,5
6°,8	26,1

M. de Wroblewski étudie ces phénomènes dans un appareil ainsi combiné (fig. 42) (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 954) :

La partie inférieure est une cuvette à mercure A en fonte, terminée en haut par une bride B conique, en bas par une tubulure H où s'adapte le manomètre D. La partie supérieure, munie d'un orifice conique, se fixe sur la cuve au moyen de boulons C : un cylindre en cristal résistant E, se trouve fixé entre la bride D et la tubulure F au moyen de tiges de serrage GG. Deux rondelles en cuir servent à faire le joint. M est un robinet à vis interrompant la communication entre l'intérieur de l'appareil et le tube L qui correspond à une pompe Cailletet. Un récipient K en verre contient le mélange réfrigérant, et enveloppe le cylindre E. Le tube N, où se trouve contenu le gaz à étudier, reçoit donc la pression par l'intermédiaire du mercure, lorsque la pompe refoule de l'eau dans le cylindre E. En O se trouve figuré un thermomètre de forme spéciale. Le manomètre, qui subit les mêmes pressions que le tube N, présente des renflements ovoïdes de manière à permettre de mesurer les pressions seulement à partir de 15 atmosphères.

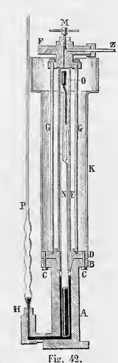


Fig. 42.

Pour déterminer la composition de l'hydrate carbonique, on introduit dans la partie supérieure du tube N une masse d'eau connue et très petite; on remplit le tube d'acide carbonique, et on l'installe dans l'appareil. Le système étant refroidi à zéro, on comprime jusqu'à ce que le gaz arrive dans le tube à une division S, où son volume V est tel que le gaz pris sous ce volume à zéro exerce une pression d'environ 16 atmosphères : à l'aide du manomètre on détermine exactement cette pression P; puis, comprimant le gaz jusqu'à 30 atmosphères, on le détend de manière à convertir la masse d'eau en hydrate. Le gaz est alors réduit au même volume V. L'examen de la nouvelle pression P permet de définir la quantité d'eau qui est entrée en combinaison. On a ainsi trouvé que, à la température de zéro e

sous la pression d'environ 16 atmosphères, l'hydrate d'acide carbonique renferme un équivalent d'acide uni à huit équivalents d'eau.

Il existe entre les lois de solubilité et la formation des hydrates d'acide carbonique, des relations intéressantes : d'une part, évidemment l'eau ne peut se convertir en hydrate par compression que si elle a dissous une quantité de gaz correspondant à la formation de cet hydrate. Or, la composition de l'hydrate $CO^2 + 8HO$, qui a été obtenu comme nous venons de le dire, correspond à la solubilité $S = 155$. Le tableau reproduit plus haut (p. 130), d'après M. de Wroblewski, montre que cette solubilité ne sera pas obtenue par de hautes pressions, si l'on fait l'expérience à 0°, En effet, au delà de 30 atmosphères, pression sous laquelle S est égale seulement à 33,7, l'acide carbonique se liquéfiera, et les deux liquides resteront superposés. Au contraire, on peut obtenir l'hydrate par la détente, ce qui revient à abaisser la température du gaz en contact avec l'eau probablement jusqu'au point où la solubilité correspond à la composition de l'hydrate. Ceci explique aussi la nécessité de n'employer qu'une masse d'eau très faible, répandue en couche très mince sur les parois du tube.

Si l'on examine les conditions dans lesquelles se formerait l'hydrate souvent cherché CO^2HO, on voit que sa composition correspondrait à la solubilité $S = 1236$, ce qui rend peu probable la découverte de ce corps, puisque en admettant qu'on pût atteindre cette solubilité sous une pression suffisante, ce ne serait qu'à une température très basse et très inférieure à celle de la congélation de l'eau elle-même.

Propriétés de la solution aqueuse d'acide carbonique. — La solution aqueuse d'acide carbonique possède une saveur aigrelette agréable bien connue. Elle jouit de certaines propriétés dissolvantes spéciales. Ainsi le carbonate de chaux s'y dissout en notable proportion : on vérifie aisément ce fait en versant dans de l'eau de chaux un peu d'eau de Seltz; il se forme un précipité de carbonate, qui disparaît par l'addition d'une plus forte dose de gaz carbonique.

La silice, le phosphate de chaux qui sont insolubles dans l'eau pure, se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique. Ces phénomènes ont sans doute leur importance dans la nutrition des végétaux. Le fer réduit par l'hydrogène est aussi dissous par l'eau chargé d'acide carbonique, de telle sorte que 10 000 parties d'eau peuvent renfermer 9,1 p. de carbonate de fer (Hauer).

Par l'ébullition, la solution carbonique perd tout le gaz qu'elle renferme.

Absorption du gaz carbonique par les solutions salines. — L'absorption de l'acide carbonique par les solutions salines a été étudiée par Setschenoff (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXIV, p. 453). Les effets généraux sont tout différents selon qu'il s'agit d'une solution sans action chimique sur le gaz, ou d'une solution renfermant un sel capable d'entrer en combinaison avec lui, tel que le carbonate de soude. Dans le premier cas, le coefficient d'absorption diminue quand la concentration augmente. Dans le second cas, le résultat est naturellement inverse, l'absorption augmente avec la concentration, et la loi de Dalton ne se trouve plus vérifiée, l'absorption croissant plus lentement que la pression. Pour une solution de ce genre, la dissolution du gaz est le résultat de deux phénomènes, l'un dérivant

d'une action chimique, l'autre de la dissolution simple conformément à la loi de Dalton.

D'après M. Fernet, l'absorption de l'acide carbonique par le phosphate de soude ne dépend pas de la pression : 1 équivalent du sel fixe 2 équivalents d'acide. A cette quantité s'ajoute celle qui se dissoudrait simplement dans l'eau que renferme la dissolution, le coefficient étant un peu plus faible qu'avec de l'eau ordinaire.

Ces observations sont en désaccord avec les résultats trouvés par M. L. Meyer et Heidenhain (*Ann. der Chemie und Pharm.* Suppl., II, p. 157), d'après lesquels, pour une température et une concentration données, la dose d'acide absorbée par un certain volume d'une solution de phosphate de soude est une fonction de la pression :

$$A = (K + \alpha P)h.$$

(h est le volume de la solution, P la pression, A le coefficient d'absorption et K le volume d'acide carbonique rapporté à la pression normale). Les deux quantités A et K varient avec la température et la concentration. Si l'on opère avec des solutions contenant moins de 0,4 pour 100 de phosphate ($PO^5,HO,2NaO + Aq$), la quantité d'acide absorbée à la température ordinaire correspond à 2 équivalents de gaz pour 1 du sel ; lorsque la concentration augmente, ce coefficient s'accroît plus lentement que la concentration. Ainsi, tandis que avec une concentration de 0,4 pour 100, la quantité absorbée est suffisante pour transformer en bicarbonate la moitié de la soude du phosphate, pour des teneurs de 9 pour 100, à 12°, et de 17 pour 100 à 33°, la proportion absorbée n'est plus que le tiers et le cinquième de celle qui correspondrait à la formation du bicarbonate.

ACTION DE LA CHALEUR.

L'acide carbonique est dissocié à haute température ; M. Henri Sainte-Claire Deville l'a démontré de la manière suivante : On fait passer un courant de gaz dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine, disposé dans un fourneau à réverbère et chauffé vers 1300° : Les gaz sortants sont recueillis dans de longues éprouvettes remplies d'une solution de potasse ; on absorbe ainsi l'excès d'acide carbonique, et l'on constate l'existence d'un résidu renfermant de l'oxyde de carbone et de l'oxygène : pour une vitesse de 7^{lit},8 à l'heure, on a trouvé au gaz résiduel la composition suivante :

Oxygène.	30,0
Oxyde de carbone.	62,3
Azote	7,7

ce dernier gaz provenant de l'air entraîné par l'acide carbonique.

CHALEUR DE FORMATION.

La chaleur de formation de l'acide carbonique a été déterminée par la combus-

tion du carbone dans l'oxygène. Nous avons traité cette question (voir p. 47), et nous avons vu que cet acide est formé avec les dégagements de chaleur suivants :

$$\text{C diamant} + O^2 = CO^2 \ldots\ldots \text{ dégage } + 47^{\text{Cal}}$$
$$\text{C amorphe} + O^2 = CO^2 \ldots\ldots \text{ dégage } + 48^{\text{Cal}}$$

ACTION DE L'ÉTINCELLE ET DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE.

Étincelle. — On a observé dès la fin du dix-huitième siècle la décomposition du gaz carbonique par l'étincelle (Monge, Van Marum). On a même cru voir dans cette décomposition une preuve de la présence de l'hydrogène dans le charbon (l'oxyde de carbone étant confondu avec ce gaz).

Les expériences de MM. Buff et Hoffmann, celles de M. Deville (*Leçons sur la dissociation*, 1864, p. 326), ont montré que l'étincelle traversant l'acide carbonique détermine d'abord une décomposition rapide, en oxygène et oxyde de carbone; puis, la dose de ces deux gaz mis en liberté devenant suffisante, ils se recombinent brusquement avec formation d'acide carbonique. Pour que la décomposition puisse devenir totale, il faut séparer l'oxygène au moment de sa formation, par exemple au moyen d'un fragment de phosphore.

On décompose aussi très facilement le gaz carbonique au moyen de l'arc électrique jaillissant entre deux pointes de fer : l'oxygène séparé entre en combinaison avec le fer.

Voici les résultats observés par M. Berthelot, sur le même sujet, avec de fortes étincelles :

			Volumes p. 100 des gaz non absorbables par la potasse.
Après	5	minutes.	13,0
—	12	—	10,0
—	14	—	9,5
—	24	—	7,5
—	39	—	5,5
—	54	—	10,0
—	84	—	7,0
—	99	—	12,5
—	110	—	6,0
—	128	—	6,0
—	143	—	5,0
—	153	—	7,0
—	163	—	10,0

Les gaz non absorbables sont bien de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, dans le rapport de 1 à 2. Dans ces expériences on doit éviter avec soin de laisser jaillir l'étincelle à la surface du mercure, qui pourrait s'oxyder et diminuer la proportion d'oxygène. On voit par les chiffres ci-dessus que la décomposition de l'acide carbonique par l'étincelle ne saurait aller au delà d'un certain point, à cause de la re-

combinaison des deux gaz; et en outre que cette décomposition *ne tend vers aucune limite fixe*, contrairement à ce qui arrive dans plusieurs autres décompositions du même genre. La longueur et l'intensité des étincelles influent sur la décomposition, comme on peut le voir par le tableau qui suit :

	Résidu non absorbable.	
	Courtes étincelles.	Étincelles très courtes et faibles.
Après 10 minutes.	14,0	»
— 13 —	»	6,0
— 25 —	18,0	»
— 55 —	19,0	13,5
— 60 —	1,5	29,0
— 82 —	24,0	2,0

L'un de ces chiffres, 29,0, est fort voisin de la limite de combustion explosive; on s'approche davantage de cette limite avec des étincelles faibles, sans doute parce que la masse du gaz échauffé est moins considérable, et par suite la propagation calorifique moins facile.

Rappelons que la décomposition de la vapeur d'eau par l'étincelle donne lieu à des remarques analogues. (Berthelot, *Méc. chim.*, t. II, p. 341 et suivantes.)

Effluve électrique. — M. A. Thenard ayant fait passer un courant lent d'acide carbonique à travers un tube ozoniseur de M. Houzeau, a vu que 4 à 8 centièmes du gaz sont décomposés et donnent, après l'absorption par la potasse de l'acide carbonique excédant, un mélange de 1 volume d'oxyde de carbone et de 1/2 volume d'oxygène; cet oxygène renferme des doses sensibles d'ozone. (*Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1280.) Avec le tube à effluve imaginé par le même auteur, la dissociation peut être plus complète. (*Ibid.*, t. LXXV, p. 120.)

M. Berthelot a observé également cette décomposition en oxyde de carbone et oxygène, décomposition limitée d'ailleurs par l'action inverse : en opérant sur un volume limité de gaz, dans son appareil à effluve, ce savant a trouvé, avec de fortes tensions, que la décomposition atteignait : après 9 heures, 11 centièmes ; après 12 heures, 16 centièmes. Cette limite est moindre celle que l'on atteint avec l'étincelle, même sous de faibles tensions.

Réciproquement, l'oxyde de carbone et l'oxygène se combinent sous l'influence de l'effluve à forte tension, en produisant de l'acide carbonique, et en même temps le sous-oxyde de carbone (voir page 94).

Ces expériences donnent lieu à diverses remarques curieuses : Tandis que l'étincelle ne produit aucune réaction sur un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, l'effluve produit au contraire une décomposition partielle : ainsi, dans un mélange d'oxygène et d'acide carbonique à volumes égaux, le 1/20 environ du gaz carbonique se trouvait dissocié après douze heures d'effluve. Inversement l'oxyde de carbone mêlé avec son volume, c'est-à-dire un excès d'oxygène, ne se combine pas en totalité, et il se forme quelques traces de sous-oxyde : les conditions d'équilibre ne sont donc pas les mêmes dans le cas de l'effluve et dans le cas de l'étincelle.

D'après M. Berthelot, la quantité d'ozone produite par l'action de l'effluve sur

le gaz carbonique est tout à fait extraordinaire : tandis que la décomposition de l'acide carbonique par l'étincelle ne fournit que des traces d'oxygène modifié, l'effluve au contraire ozonise, pendant cette même décomposition, le tiers environ de l'oxygène mis en liberté ; dose d'ozone beaucoup plus considérable que celle que l'on obtient d'habitude en opérant avec de l'oxygène pur, dans des conditions pareilles. (Berthelot. *Essais de mécanique chimique*, t. II, p. 577.)

MM. Chappuis et Hautefeuille (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 817) constatent également, sans l'intervention d'aucun réactif, la forte teneur en ozone de l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide carbonique par l'effluve : il suffit de transformer en appareil à effluve le réservoir du tube de l'appareil Cailletet, et d'y soumettre l'acide carbonique à des décharges électriques pendant plusieurs heures, puis de le comprimer : la compression du gaz refroidi à — 23° donne un gaz coloré en bleu, aussi fortement que le comporte la proportion d'ozone indiquée par les expériences de M. Berthelot : au delà d'une certaine pression, l'acide carbonique non décomposé se liquéfie et reste coloré en bleu.

L'effluve réagit aussi sur un mélange de formène et d'acide carbonique, comme l'ont montré M. Thenard et plus tard M. Berthelot : ces deux gaz se condensent avec formation d'un produit caramélique insoluble, mêlé d'une trace d'acide butynique. Le résidu contient beaucoup d'oxyde de carbone, ce qui semble indiquer que la réaction est plutôt une oxydation du formène (avec condensation), qu'une combinaison immédiate de ce gaz et de l'acide carbonique. (Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVI, p. 100.)

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

1. L'acide carbonique est incombustible : il éteint les corps enflammés.

C'est un acide faible : il rougit le tournesol, mais cette teinte rouge est moins franche qu'avec les acides énergiques, tels que l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Elle disparaît par l'ébullition, ou par l'évaporation lente du gaz qui l'a produite.

L'acide carbonique gazeux est l'anhydride d'un acide dont on admet l'existence pour expliquer la formation des carbonates : ce corps serait représenté par CO^3H : son existence est purement hypothétique, et les études faites sur l'hydrate qu'on a réellement pu obtenir (voir page 132) montrent que ce corps sera sans doute bien difficile à isoler.

2. *Action des oxydes.* — Les solutions alcalines ou les alcalis hydratés absorbent rapidement l'acide carbonique avec formation de carbonates ou de bicarbonates.

M. Kolb (*Comptes rendus*, LXIV, p. 861) a observé les faits suivants : De la chaux anhydre et pure, réduite en poudre et répartie sur une grande surface, n'a point changé de poids, après avoir été soumise pendant longtemps à l'action d'un courant de gaz carbonique. La chaux monohydratée, pulvérisée et séchée à 120°, c'est-à-dire ne contenant que de l'eau combinée, est restée également inaltérée. La baryte et la magnésie monohydratée se comportent de même. Enfin les hydrates de potasse

et de soude sont également sans action lorsqu'ils ont été récemment fondus et soustraits au contact de l'air.

Au contraire, les mêmes corps absorbent immédiatement l'acide carbonique, lorsque celui-ci est saturé d'humidité ; l'absorption est lente avec la baryte, la chaux et la magnésie, plus rapide si ces alcalis sont eux-mêmes humectés d'eau.

La carbonatation est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus lente que l'oxyde est plus insoluble : pour les oxydes alcalino-terreux et la magnésie, la fixation d'acide carbonique se fait avec une égale vitesse si les trois corps sont entièrement en dissolution ; s'ils sont réduits en bouillie avec de l'eau, la rapidité paraît être proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée : il semblerait donc que le rôle de l'eau, dans cette réaction, est celui d'un dissolvant pur et simple.

Avec les alcalis fournissant des carbonates insolubles, l'eau abandonnée par l'oxyde qui entre en combinaison, dissout une nouvelle proportion d'oxyde qui se carbonate à son tour, et ainsi de suite, jusqu'à transformation complète. Pour la potasse et la soude, le phénomène est un peu différent : lorsque l'eau de dissolution est en faible proportion, le carbonate formé en fixe à son tour une partie pour cristalliser, et l'absorption finit par s'arrêter faute d'eau de dissolution.

Plusieurs auteurs assignent comme terme à l'action de l'air humide sur la chaux la formation d'un hydrocarbonate $CaOCO^2$, $CaOHO$: M. Kolb n'a jamais obtenu que le carbonate neutre, par une action prolongée du gaz sur l'alcali.

A des températures élevées, les effets sont tout différents. Ainsi l'oxyde de sodium NaO reste inattaqué dans l'acide carbonique ; mais si l'on élève la température jusque vers 400°, la combinaison a lieu et le métal devient incandescent. Cette réaction est en effet accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, soit $+ 76^{Cal}$ pour $Na^2O^2 + C^2O^4$. (Beketoff, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 327.)

Si l'on chauffe dans un petit ballon, jusque vers la température du ramollissement du verre, quelques fragments de chaux vive, puis si, après avoir éteint le feu, on dirige immédiatement sur cette chaux un courant rapide de gaz carbonique sec, les fragments se combinent au gaz avec un tel dégagement de chaleur qu'ils deviennent incandescents. L'expérience, pour réussir, doit être faite avec de la chaux qui n'a pas été recuite à une température trop élevée : l'augmentation de poids correspond à la formation d'un carbonate basique $2CaOCO^2$. (Raoult, *Comptes rendus*, XCII, p. 189). Le même auteur a observé que deux échantillons de chaux, l'un obtenu dans les conditions ordinaires, l'autre maintenu pendant une heure au rouge blanc, subissent très différemment l'action de l'acide carbonique ; en effet, après avoir, pendant huit jours, été soumis au contact d'un courant de gaz carbonique au rouge sombre, le premier a absorbé 3/4 d'équivalent de CO^2, et a fourni le composé $(CaO)^4.3CO^2$, tandis que le second n'a fixé que 2/5 d'équivalent, et a produit un corps représenté sensiblement par la formule $(CaO)^5.2CO^2$.

MM. Birnbaum et Mahn (*Deutsche chemische Gesellchaft*, t. XII, p. 1547) ont également étudié l'action de l'acide carbonique sur la chaux anhydre. Du gaz carbonique étant dirigé sur de la chaux pure contenue dans un ballon, on a trouvé qu'à 360°, la chaux n'augmentait nullement de poids. La fixation n'a eu lieu que dans un bain de zinc maintenu vers 415°. La quantité absorbée n'augmente pas régulièrement avec le temps.

Après	Augmentation pour 100
5 heures	4.5
13	15.2
21	13.6
40	31.6
50	45.7
60	21.1

L'irrégularité de ces chiffres montre que la dissociation du carbonate de chaux est sensible à peu près à la température même où la chaux commence à fixer l'acide carbonique. D'ailleurs, les mêmes auteurs ont constaté que du carbonate de chaux chauffé dans le même bain de zinc perdait, après 10 heures, 1.41 pour 100 de son poids.

3. Fr. Mohr a montré que l'acide carbonique, qui est cependant un acide faible, peut dans certains cas déplacer des acides beaucoup plus énergiques que lui, tels que les acides phosphorique, acétique, chromique, etc. Ainsi une solution d'acétate de baryte se trouble quand on la sature de gaz carbonique : le liquide devient acide et du carbonate de baryte se sépare ; ce résultat n'a point lieu avec les acétates de calcium et de strontium. L'acétate de zinc fournit avec l'acide carbonique un précipité cristallin : le liquide filtré se trouble à l'ébullition, ce qui indique la présence d'un bicarbonate se dédoublant en CO^2 et CO^3Zn. Ce trouble disparaît avec une ébullition prolongée, par suite de la dissolution du carbonate dans l'acide libre. Avec l'acétate de plomb, les résultats sont des plus nets : 73,60 pour 100 du sel sont décomposés, et du carbonate se précipite en abondance.

Le chromate neutre de potasse absorbe à froid l'acide carbonique, et la solution devient rouge. L'auteur pense qu'il se forme du bichromate de potasse, celui-ci étant considéré comme un sel neutre, et le chromate neutre comme un sel basique. Le borax retient aussi le gaz carbonique : il en est de même de l'acétate de soude, du sel de Seignette, du phosphate de soude, du phosphate de soude et d'ammoniaque. (*Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CLXXXV, p. 286; *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XXVIII, p. 256.)

4. *Réduction de l'acide carbonique.* — Dans un grand nombre de cas, l'acide carbonique est réduit, mais le plus souvent la réduction n'est pas complète et s'arrête à l'oxyde de carbone; quelquefois cependant il peut y avoir production de charbon.

La plupart des corps combustibles réalisent cette réduction à des températures plus ou moins hautes : tel est le cas de l'hydrogène, du phosphore, du bore, du silicium, du carbone.

Nous avons déjà insisté, à propos des modes de production de l'oxyde de carbone, sur quelques-unes de ces réactions et notamment sur la réduction de l'acide carbonique par le charbon.

D'après Leeds (*Deutsche chem. Gesells.*, 1879, p. 1834), le phosphore en présence de l'eau réduit l'acide carbonique lentement à la température ordinaire, avec

mise en liberté d'oxyde de carbone, d'acides phosphoreux et phosphorique et d'hydrogène phosphoré. La réaction pourrait se représenter ainsi :

$$3P + 5CO^2 + 3HO = PO^3 + PO^5 + PH^3 + 5CO.$$

Lorsque de la vapeur de phosphore est en présence d'un carbonate alcalin à une température voisine du rouge, il se forme un dépôt de charbon et un phosphate alcalin.

L'hydrogène sulfuré détruit l'acide carbonique au rouge (voir page 78).

Divers métaux déterminent des actions du même ordre. Tel est le cas du fer (Thenard). Ainsi une spirale de fil de fer, maintenue au rouge par un courant électrique dans un vase rempli d'acide carbonique, ramène une partie de ce gaz à l'état d'oxyde de carbone.

D'après M. Tissandier (*Comptes rendus*, LXXIV, p. 531), la réaction

$$Fe + CO^2 = FeO + CO$$

est réellement celle qui se produit lorsqu'un tube de porcelaine chauffé au rouge et renfermant du fil de fer est traversé par un courant d'acide carbonique : Le protoxyde ainsi formé est noir, brillant, cristallin et attirable à l'aimant.

On a constaté au contraire que le cuivre, même au rouge, est sans action sur l'acide carbonique, circonstance très heureuse au point de vue des analyses organiques par l'oxyde de cuivre (Lautemann, Perrot).

L'action du potassium est assez complexe. En chauffant un fragment de ce métal dans un courant de gaz carbonique, on voit se produire une incandescence : il se forme du carbonate de potasse et du charbon.

A une température peu supérieure à la température ordinaire, le potassium, en présence de l'acide carbonique humide, fournit lentement un mélange de formiate et de bicarbonate :

$$2K + 4CO^2 + 2HO = KO,HO,2CO^2 + C^2HKO^4.$$

Le sodium produit dans les mêmes circonstances une moindre dose de formiate. Le carbonate d'ammoniaque est aisément réduit à l'état de formiate par l'amalgame de sodium. (Kolbe et Schmidt, *Ann. Ch. und Pharm.*, CXIX, p. 251.)

La tournure de zinc agit de la même manière sur le carbonate de zinc en présence d'une solution de potasse : il se produit du formiate ; la réduction peut être attribuée à l'hydrogène naissant produit dans ces conditions :

$$2CO^2 + H^2 + KO,HO = C^2HKO^4 + 2HO.$$

(Maly, *Ann. Chemie und Pharm.*, t. CXXXV, p. 118.)

Au lieu d'acide formique, on peut obtenir quelquefois, par une réduction moins profonde, de l'acide oxalique.

Drechsel (*Zeitschr. für Chemie*, t. IV, p. 120) réalise cette réaction de la manière suivante : On chauffe dans un petit ballon du sodium mélangé à du sable sec ; on fait en même temps passer un courant de gaz carbonique : le sodium fond ; on remue pour le mélanger intimement au sable. Vers 350°, le sodium devient rouge, et l'on continue à chauffer avec précaution, en agitant. On abandonne ensuite la masse à l'air humide, pour oxyder l'excès de sodium, et on traite par l'eau : dans

cette eau se trouve de l'oxalate de soude que l'on peut caractériser, et transformer en oxalate de chaux :

$$Na^2 + 4CO^2 = C^4Na^2O^8.$$

60 grammes de sodium peuvent ainsi fournir 6 grammes d'oxalate de chaux.

L'oxyde d'étain réduit au rouge vif l'acide carbonique sec et le transforme en oxyde de carbone. Le gaz carbonique est également réduit par un mélange de protochlorure de fer et de carbonate de soude anhydre. (Wagner, *Zeitschr. für analyt. Chem.*, t. XVIII, p. 559.)

Réactions diverses. — Le tétrachlorure de carbone transforme l'acide carbonique en gaz chloroxycarbonique :

$$2CO^2 + C^2Cl^4 = 4COCl.$$

(Schutzemberger. *Comptes rendus*, LXVI, p. 747.)

En faisant passer un courant de gaz carbonique sur le composé $AzNaH^2$, on obtient un isomère de la cyanamide $C^2Az^2H^2$, et de l'hydrate de sodium :

$$2CO^2 + 2AzH^2Na = C^2Az^2H^2 + 2NaHO^2.$$

(Beilstein et Geuther. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVIII, p. 88.)

Une solution alcoolique d'éthylate de soude fournit avec l'acide carbonique un précipité d'éthylcarbonate de soude (Beilstein) :

$$C^4H^5NaO^2 + C^2O^4 = C^2O^4, C^4H^5NaO^2.$$

Le sodium-éthyle agit sur l'acide carbonique en le changeant en propionate :

$$C^4H^5Na + C^2O^4 = C^6H^5NaO^4.$$

(Wanklyn, *Chem. Soc.*, XI, p. 103.)

D'après M. E. Royer (*Comptes rendus*, LXX, p. 731), l'acide carbonique est transformé en acide formique par l'action réductrice de l'hydrogène dégagé dans la pile de Grove ou de Bunsen : on a opéré en faisant passer dans de l'eau pure placée dans le vase poreux de la pile un courant continu d'acide carbonique. L'acide formique a été constaté par la réduction des sels d'argent et de mercure, par la décomposition de ces sels en oxyde de carbone, etc. On n'a trouvé à aucune époque de l'expérience la moindre dose d'acide oxalique.

5. *Décomposition de l'acide carbonique par les végétaux.* — Nous avons dit que l'acide carbonique se décompose sous l'influence de la lumière et en présence des parties vertes des végétaux : il y a régénération d'oxygène, et le volume de ce gaz mis en liberté est presque égal à celui de l'oxygène qui se trouve réellement combiné dans l'acide carbonique, c'est-à-dire que le gaz carbonique fournit sensiblement son volume d'oxygène.

D'après M. Boussingault, les plantes sous l'eau dégagent, en même temps que l'oxygène, un peu d'acide carbonique et de formène.

Les expériences de M. Cailletet (*Ann. de phys. et de chim.* (4), t. XIV, p. 325) ont montré que cette décomposition obéit aux lois suivantes :

1° Les feuilles séparées d'un végétal agissent de la même manière que celles qui sont encore fixées à la plante.

2° Les feuilles d'un même végétal, toutes choses égales d'ailleurs, décomposent, pour des surfaces égales, la même proportion d'acide carbonique.

3° Les parties blanches des feuilles ne déterminent point de décomposition.

4° La décomposition s'arrête aux températures supérieures à +25°,0 (d'après M. Schutzemberger, cette limite est trop basse et doit être portée jusqu'à 45° ou 50°).

5° Les divers rayons colorés sont doués d'activités plus ou moins grandes : les rayons les plus réfrangibles et les rayons calorifiques sont ceux qui produisent la moindre action chimique. Dans la lumière verte, il n'y a point de décomposition.

Voici le résumé des expériences de M. Cailletet.

COULEURS.	ACIDE CARBONIQUE INITIAL.			OBSERVATIONS.
	18 p. 100. CO^2 restant.	21 p. 100. CO^2 restant.	30 p. 100. CO^2 restant.	
Iode dissous dans le sulfure de carbone..................	18	21	30	Le papier photographique ne noircit pas.
Verre vert................	20	30	37	Le chlorure d'argent se colore lentement.
— violet....	18	19	28	Le papier photographique noircit rarement.
— bleu............ ...	17	16,5	28	Le papier photographique noircit rarement.
— rouge....	7	5,5	23	Le papier photographique et le chlorure d'argent ne noircissent pas.
— jaune...............	5	10	18	Le papier photographique ne noircit pas.
— dépoli	0	0	2	Le papier photographique noircit rapidement.

D'après W. Pfeffer, la décomposition avec les diverses lumières est proportionnelle à l'intensité lumineuse des radiations dans le spectre solaire ; en sorte que, le jaune décomposant une quantité d'acide carbonique représentée par 100, on a pour les autres couleurs :

	CO^2 décomposé.
Rouge.	25.4
Orangé.	63.0
Jaune.	100.0
Vert.	37.2
Bleu.	22.1
Indigo.	13.5
Violet.	7.1

M. Draper arrive aux mêmes conclusions.

M. P. Dehérain a aussi trouvé, dans des expériences faites avec le *Potamogeton crispus* submergé, que, à intensité égale, les rayons rouges et jaunes agissent plus énergiquement que les rayons violets (quantités de gaz dégagées : 26^{cc} à la lumière jaune, 5.8 à la lumière violette).

M. E. Prillieux (*Comptes rendus*, t. LXIX p. 408) a observé comparativement la décomposition de l'acide carbonique dissous dans l'eau, par l'*Elodea canadensis*, sous l'influence de la lumière solaire, de la lumière électrique, de la lumière Drummond, et du gaz de l'éclairage. Voici les rapports des nombres de bulles d'oxygène dégagées avec les lumières solaire et électrique, dans diverses expériences.

	Bulles par minutes.			
Lumière solaire.	22.6	28.7	20.6	21.0
Lumière électrique.	11.8	6.6	11.8	8.9

La lumière Drummond a également une action manifeste : il en est de même pour la lumière du gaz, mais le dégagement est beaucoup plus lent.

D'après Bœhm (*Bull. de la Société Chim.*, t. XX, 516), l'acide carbonique n'est pas directement absorbé par les cellules chlorophylliennes, les parties vertes s'entourent d'abord d'une enveloppe d'acide carbonique, et commencent ensuite à dégager l'oxygène : cette manière de voir est confirmée par ce fait que la production d'oxygène est faible si l'on élimine peu à peu l'acide carbonique à mesure qu'il se condense sur les feuilles (*juglans*) submergées dans la solution, ou si l'on détermine une augmentation dans sa solubilité, soit par un accroissement de pression, soit par un abaissement de température.

6. *Actions physiologiques.* — Le gaz carbonique est irrespirable. Son action délétère est beaucoup moins marquée que celle de l'oxyde de carbone.

D'après les observations de M. F. Leblanc, les animaux ne tardent pas à périr dans une atmosphère renfermant 20 pour 100 de ce gaz : avec 10 pour 100, un chien manifeste une excitation très vive, et le malaise est déjà sensible à 5 pour 100.

Dans l'asphyxie par l'acide carbonique, le sang, en passant dans les poumons, cesse de pouvoir perdre l'acide carbonique qu'il contient : le plus souvent l'asphyxie n'a pas lieu par défaut d'oxygène, mais à cause de la présence de l'acide carbonique : on peut s'en assurer en composant des atmosphères artificielles, renfermant autant et même plus d'oxygène que l'air, et dans lesquelles on remplace la totalité ou une partie de l'azote par de l'acide carbonique. Les effets toxiques seront d'ailleurs naturellement différents, pour une même quantité de gaz carbonique, selon que celui-ci est simplement ajouté à l'air, ou selon qu'il s'est produit aux dépens d'une partie de l'oxygène de cet air (Leblanc).

L'acide carbonique peut être absorbé par la peau : ainsi, des oiseaux présentent des phénomènes d'excitation, puis d'insensibilité et de paralysie lorsque, la tête respirant librement à l'air, on entoure leur corps d'une atmosphère d'acide carbonique.

Des accidents graves peuvent être causés par l'accumulation du gaz carbonique dans certains espaces, par exemple dans les caves, près des cuves de fermentation, près des fours à chaux, dans certaines cavités naturelles, telles que dans la cé-

lèbre grotte du Chien, près de Naples, et dans celle de Royat : celle-ci contient à sa partie inférieure, d'après M. E. Finot (*Annales de chimie et de physique* (5), t. IX, p. 135), les proportions de gaz suivantes :

Acide carbonique.	25.38
Oxygène	18.46
Azote	56.16
	100.00

Il est toujours facile de reconnaître si une atmosphère confinée renferme assez d'acide carbonique pour devenir dangereuse : on s'en assure en vérifiant si une bougie continue à brûler dans un tel espace; la combustion cesse en effet pour des doses d'acide carbonique moindres que celles qui produisent des effets mortels. Pour assainir l'air, on peut répandre de l'ammoniaque, qui absorbera rapidement l'acide carbonique, ou renouveler l'atmosphère, soit à l'aide d'un ventilateur, soit à l'aide d'un foyer dont on entretient la combustion en puisant l'air par un tuyau plongeant dans l'atmosphère suspecte.

ANALYSE.

Lorsque du charbon brûle dans l'oxygène, le volume de gaz carbonique produit est sensiblement égal à celui de l'oxygène disparu. L'expérience peut se faire de diverses façons, par exemple en renversant sur le mercure un ballon plein d'oxygène, dans lequel on fait passer au bout d'un fil de platine un fragment de charbon qu'on allume à l'aide d'une lentille : ou bien en laissant pénétrer de l'oxygène pur dans un flacon où l'on a préalablement fait le vide, et où l'on a placé un fragment de charbon dont on détermine l'inflammation par un fil de platine rougi sous l'influence d'un courant électrique. On constate que le volume ne change pas : du moins il en serait rigoureusement ainsi si le gaz obéissait exactement à la loi de Mariotte. Donc le gaz carbonique renferme son propre volume d'oxygène : ceci nous permet de déterminer sa composition. En effet, si du poids d'un volume de gaz carbonique, c'est-à-dire de sa densité 1,5290, l'on retranche le poids, c'est-à-dire la densité, d'un même volume d'oxygène, soit 1,1056, on trouve pour différence 0,4234, ce qui représente le poids du carbone contenu dans un volume d'acide carbonique. Il est facile de tirer de là la composition centésimale de ce gaz :

$$\frac{1,529}{0,4234} = \frac{100}{x}$$

d'où

$$x = 27,68.$$

Par suite, 100 parties d'acide carbonique contiennent :

Carbone.	27,68
Oxygène	72,32
	100,00

Les expériences de MM. Dumas et Stas sur la combustion du charbon dans l'oxygène (voir page 69) conduisent à des résultats très voisins.

Par quelle formule faut-il maintenant représenter l'acide carbonique ? Nous savons que ce gaz renferme son propre volume d'oxygène, mais l'expérience ne nous apprend pas la densité de la vapeur de carbone : on peut faire les deux hypothèses suivantes : 2 volumes d'oxygène se combinent avec 2 volumes de vapeur de carbone, en donnant 2 volumes d'acide carbonique ; ou bien 2 volumes d'oxygène se combinent avec un volume de vapeur de carbone en donnant 2 volumes d'acide carbonique.

Mais on peut observer, avec Gay-Lussac, que, lorsque deux gaz se combinent à volumes égaux, il n'y a pas généralement de contraction : la première hypothèse paraît donc peu vraisemblable : tandis qu'en général il y a contraction d'un tiers lorsque deux gaz se combinent dans le rapport de 1 volume à 2 volumes. Tel est donc probablement le cas de l'acide carbonique, et c'est pourquoi l'on représente la constitution de ce gaz par la formule CO^2 correspondant à 2 volumes.

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE.

Analyse qualitative. — On peut aisément reconnaître l'acide carbonique libre à l'aide des caractères suivants :

Ce gaz est incombustible, et éteint les corps en combustion. Il est rapidement absorbé par les solutions alcalines, potasse, soude, chaux, baryte. Les réactifs généralement employés sont l'eau de chaux ou l'eau de baryte, qui donnent naissance à des carbonates presque insolubles (solubilité du carbonate de chaux, dans 100 p. d'eau, 0,018 ; du carbonate de baryte, 0,007). Le précipité disparaît quand on ajoute un peu d'acide acétique. Il convient de se rappeler que la présence d'un excès d'acide carbonique peut empêcher la précipitation ; en effet, une solution saturée de gaz carbonique peut dissoudre vers + 10°, environ 0gr,88 de carbonate de chaux par litre.

La solubilité restreinte de l'acide carbonique dans l'eau permet de le distinguer aisément de quelques autres gaz absorbables par les alcalis tels que les hydracides, l'acide sulfureux, sulfhydrique, etc.

S'il s'agit de reconnaître l'acide carbonique combiné, on utilisera les mêmes réactions en mettant le gaz en liberté par l'action d'un acide.

Analyse quantitative. — Le dosage de l'acide carbonique dans un mélange gazeux s'effectue généralement au moyen de l'action des alcalis (fragments de potasse solide humectés d'eau, ou solution concentrée de potasse), après que les autres gaz absorbables ont été séparés par des réactifs convenables : s'il s'agit par exemple d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique, on introduira dans le tube gradué une trace d'eau qui suffit pour absorber le gaz chlorhydrique, puis un fragment de potasse humide pour doser l'acide carbonique. Le même procédé s'applique aux mélanges d'acide carbonique avec l'acide iodhydrique, bromhydrique, les fluorures de bore et de silicium. En présence de l'acide sulfureux, on séparera

d'abord celui au moyen du bioxyde de plomb. Certains autres mélanges présentent d'ailleurs des difficultés spéciales (voir *Analyse des gaz*).

Dosage de l'acide carbonique dans l'air. — Pour ce qui concerne cette importante question, nous renvoyons le lecteur à l'article Air (t. II, 1er fascicule).

Dosage de l'acide carbonique dans l'eau. — L'acide carbonique dissous dans l'eau pure peut en être extrait par l'ébullition, ou par le vide, et dosé selon les méthodes habituelles.

La méthode de Pettenkofer (voir t. II, 1er fascicule, p. 256) est souvent employée pour titrer l'acide carbonique dans une eau ordinaire (voir aussi, même article, le dosage de l'acide carbonique dans les eaux minérales).

M. Houzeau, pour doser l'acide carbonique libre et combiné dans l'eau, conseille le procédé suivant : On dégage successivement l'acide libre par une ébullition prolongée, l'acide combiné par ébullition en présence de l'acide sulfurique. On recueille le gaz dans un ballon et dans un tube de Will contenant de la soude titrée additionnée de 1 millième d'oxyde de zinc. Si l'on emploie un demi-litre d'eau, on poussera l'ébullition jusqu'à ce que 170cc environ aient distillé. On recueille alors la soude, on y ajoute du chlorure de baryum, et on complète un volume déterminé. Le carbonate de baryte se dépose rapidement ; on peut alors prélever un volume connu du liquide alcalin clair, et y doser alcalimétriquement la soude restante, ce qui fait connaître le poids de l'acide carbonique.

M. Kupferschlœger dose l'acide carbonique dans l'eau en précipitant par une solution d'eau de baryte ammoniacale : après avoir laissé déposer quelques jours, on lave avec de l'eau bouillie le précipité recueilli sur un filtre, puis on introduit le filtre et son précipité dans un ballon muni d'une boule à robinet permettant de faire couler de l'acide chlorhydrique, et de tubes à absorption, les uns recueillant l'eau, les autres l'acide carbonique. Lorsque le gaz s'est dégagé par l'action de l'acide, on introduit de l'eau qu'on fait bouillir, pour chasser le reste du gaz. On recueille enfin les dernières parties par aspiration. La solution ammoniacale de baryte s'obtient en dissolvant dans un litre d'eau bouillie 55 grammes de chlorure de baryum, et en additionnant cette dissolution de 66cc d'ammoniaque liquide : on filtre au moment de l'expérience. (*Mémoires de la Société royale des sciences de Liège* (2), t. V.)

Dosage de l'acide carbonique dans l'eau de mer. — Le dosage de l'acide carbonique dans l'eau de mer ne peut se faire correctement par les méthodes ordinaires, le gaz n'étant pas complètement chassé par l'ébullition ou par le vide (Jacobsen), même lorsque l'on fait passer simultanément un courant d'air dans le liquide : il est probable que la présence du chlorure de magnésium est la cause de ces irrégularités. Voici comment on peut procéder pour déterminer la quantité totale d'acide carbonique. (Himly, *Chem. Soc. J.* (2), t. X, p. 445.)

On précipite à la fois l'acide sulfurique et l'acide carbonique par la baryte, en présence d'un sel ammoniacal et en employant un léger excès de réactif, sans qu'il y ait lieu d'ailleurs d'en connaître exactement la dose employée. On laisse déposer, à l'abri de l'air, et on décante une portion du liquide clair, les 9 dixièmes par exemple, l'opération ayant été faite dans un vase gradué d'un litre : dans la partie

décantée on dose la baryte restante, à l'état de sulfate, ce qui permet de connaître la baryte restant dans le dernier dixième du liquide. On traite ensuite le précipité par un acide étendu de manière à dissoudre le carbonate, et on dose la baryte totale dans le liquide filtré. Par différence on trouve la proportion de baryte qui se trouvait contenue à l'état de carbonate, et par suite la quantité d'acide carbonique.

Un appareil complexe, que nous ne décrirons pas ici, permet d'effectuer la précipitation dans des conditions telles qu'aucune dose de gaz ne puisse être perdue après la prise d'échantillon.

Dosage de l'acide carbonique combiné. — L'acide carbonique combiné se dose généralement par différence : c'est-à-dire qu'on détermine la perte de poids qu'éprouve la combinaison carbonatée lorsqu'on la met en présence d'un acide : beaucoup d'appareils ont été imaginés pour réaliser cette opération; on trouvera divers modèles d'instruments de ce genre représentés dans le tome Ier de cet ouvrage, 2me fascicule, atlas, planche XII, fig. 6 (appareil de Berzélius et Rose), fig. 7 (Moride et Bobierre), fig. 8 (Mohr), fig. 9 et 10 (Gessler), fig. 11 (Rose), fig. 12 (Kipp), fig. 13 (Schrœtter), fig. 14 (Gessler et Hermann). En somme, cette manipulation n'exige aucun appareil spécial; on peut procéder, par exemple, comme il suit : dans un petit ballon mince, à fond plat, on introduit le sel pesé, on munit le ballon d'un bouchon portant un entonnoir à robinet et un tube à dégagement auquel s'adapte un tube plus large qui renferme, d'abord un tampon de coton, puis du borax desséché, puis du chlorure de calcium; l'entonnoir à robinet contient de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; le système ayant été taré sur une balance de précision, on laisse tomber l'acide chlorhydrique dans l'intérieur du ballon; le gaz carbonique se dégage et l'humidité entraînée est retenue par le chlorure de calcium, tandis que le borax absorbe les quelques traces d'acide chlorhydrique qui pourraient échapper; lorsque le dégagement est terminé, on pèse de nouveau et la perte de poids indique la proportion d'acide carbonique dégagé.

Un autre procédé consiste à peser directement l'acide carbonique en le recueillant dans une solution alcaline; on emploiera à cet objet des tubes à boules de Liebig ou tout autre instrument du même genre, en ayant soin de balayer à l'aide d'un gaz inerte le gaz carbonique restant dans l'appareil à la fin de l'opération.

MM. Pruen et Jones (*Chemical News*, XXXV, p. 81; *Bull. de la Soc. chim.*, XXIX. p. 182) se servent d'un appareil qu'ils désignent sous le nom de *Carbomètre*, et qui se compose de deux tubes gradués verticaux reliés en bas par un caoutchouc; l'un de ces tubes peut être soulevé ou abaissé; ils contiennent de l'eau recouverte d'une couche d'huile, on joint l'extrémité supérieure du tube fixe à l'appareil d'où se dégage l'acide carbonique. L'eau contenue dans le tube subit une certaine dépression; on ramène alors le niveau à sa position primitive et l'on peut, en notant la température et la pression, déterminer le volume de l'acide carbonique dégagé.

En chauffant un carbonate avec du bichromate de potasse dans un tube de verre dur muni d'un appareil à boules de Liebig, on peut doser l'acide carbonique d'une façon très précise. Il convient d'absorber la petite quantité d'eau qui pourrait se dégager, au moyen d'un tube desséchant placé avant le tube à potasse. (Persoz, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 239.)

M. Barthélemy emploie, pour le dosage de l'acide carbonique des bicarbonates dans les eaux naturelles, une solution titrée d'azotate mercureux contenant un excès d'acide azotique. (*Ann. de chim. et de phys.*, 1868.)

L'usage de ce réactif a quelques inconvénients lorsque l'eau renferme des doses notables de chlorures, à cause du l'insolubilité de protochlorure de mercure. M. Lory (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 237), conservant le principe de cette méthode, prend pour réactif une solution de phosphate de cuivre dans un léger excès d'acide chlorhydrique : on prépare cette solution en précipitant le bichlorure de cuivre par le phosphate de soude; on lave le précipité, on le met en suspension dans l'eau, et on le dissout dans l'acide chlorhydrique ajouté goutte à goutte. Quand on verse une pareille solution dans une eau contenant des alcalis carbonatés, les bases saturent l'acide chlorhydrique, il se forme un nuage bleuâtre de phosphate de cuivre : en continuant à verser le réactif le trouble finit par disparaître dans l'excès d'acide : c'est le terme de la réaction; la dose de réactif employée est évidemment proportionnelle à l'équivalent total des bases, par suite à l'acide carbonique qui leur est combiné à l'état de bicarbonate. Le titre du réactif est facile à établir à l'aide d'une dissolution dans l'eau d'un poids connu de carbonate de soude pur, qu'on transforme en bicarbonate par un courant d'acide carbonique.

APPLICATIONS.

Dans les laboratoires, l'acide carbonique est d'un usage constant; il sert soit à déterminer des précipitations, soit à isoler du contact de l'air des corps altérables, etc.

On a proposé l'emploi de l'acide carbonique pour éteindre les incendies.

On a tenté quelques applications médicales de l'acide carbonique : d'après MM. Demarquay et Leconte, la guérison des plaies pourrait être singulièrement hâtée par le contact de ce gaz, et l'on pourrait expliquer ainsi l'action de certaines eaux minérales (Saint-Nectaire par exemple) employées à cet effet. (*Rép. de chimie appliquée*, t. Ier, p. 499.)

M. C. Ozanam a proposé l'emploi de l'acide carbonique comme anesthésique; il a obtenu de bons résultats en se servant d'un mélange de trois volumes d'acide carbonique et d'un volume d'air, et en laissant respirer en même temps au malade une certaine quantité d'air extérieur; l'insensibilité était obtenue au bout de deux minutes et accompagnée d'une accélération des mouvements respiratoires. Ce procédé d'anesthésie ne paraît pas d'ailleurs s'être généralisé. (*Rép. de chimie appliquée*, t. IV, p. 289.)

Dans l'industrie, les applications de l'acide carbonique sont nombreuses. Citons parmi les plus importantes : la fabrication des eaux gazeuses, celle des bicarbonates alcalins, de la céruse (procédé de Clichy), la précipitation de la chaux dans l'industrie du sucre, etc.; nous avons indiqué plus haut quelques applications récentes de l'acide carbonique liquide.

FABRICATION DES EAUX GAZEUSES.

L'usage des eaux gazeuses artificielles est aujourd'hui très répandu. Le gaz carbonique est, comme nous l'avons vu, soluble dans l'eau, et sa solubilité croît avec la pression, de telle sorte que l'eau, aux températures ordinaires, dissout à peu près son volume de gaz carbonique quelle que soit la pression de celui-ci : par suite, à cinq atmosphères, par exemple, la proportion en poids de gaz dissous sera environ cinq fois plus forte qu'à la pression ordinaire. A l'issue des appareils qui la renferment, l'eau gazeuse ainsi préparée laissera échapper tumultueusement une portion du gaz qu'elle a dissous; cependant, en vertu d'un phénomène de sursaturation, elle en contiendra, même après quelque temps d'exposition à l'air, une proportion plus grande que celle qui correspond à la solubilité normale sous la pression atmosphérique : tout le monde sait, en effet, qu'on détermine un nouveau dégagement de gaz dans une telle solution, en y introduisant un fil de platine ou une substance poreuse quelconque, phénomène expliqué par les travaux de M. Gernez sur la sursaturation.

1. Parmi les appareils qui permettent de préparer rapidement une petite quantité d'eau chargée d'acide carbonique, nous citerons surtout le système bien connu de Briet. Cet appareil se compose de deux pièces en verre s'adaptant l'une sur l'autre au moyen d'un pas de vis (fig. 43). Le vase supérieur étant séparé du vase inférieur, on enlève le tube de communication, représenté à part dans la fig. 44. On remplit d'eau le vase supérieur, et on introduit dans le vase inférieur un mélange pulvérisé de bicarbonate de soude (22 grammes) et d'acide tartrique (18 grammes). On replace alors le tube de communication, on renverse le vase supérieur sur l'autre, et on visse les deux parties; l'eau venant au contact des deux corps solides détermine la mise en liberté de l'acide carbonique. L'écoulement de cette eau cesse lorsqu'elle atteint le niveau de l'ouverture supérieure du tube.

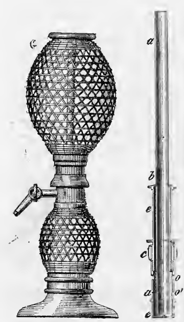


Fig. 43. Fig 44.

Ce tube intérieur sur lequel repose le fonctionnement de l'appareil (fig. 44) est composé d'une partie creuse *aa*, emboîtée dans le cylindre *ee*; la jonction de ces deux cylindres est faite en C par une plaque d'argent munie de trous : une garniture forme joint entre les deux carafes : à la partie inférieure du tube *ee* se trouvent percées deux rangées de trous *o* et *o'*. L'appareil étant monté et placé dans la position normale, l'eau de la carafe supérieure s'écoule par la tige *aa* et sort par les trous *o'*; elle vient alors agir sur le mélange solide : l'air qu'elle a déplacé remonte

par les trous o : le gaz dégagé suit exactement la même marche, en sorte qu'il arrive très divisé à l'extrémité inférieure du vase contenant l'eau à saturer, c'est-à-dire dans de bonnes conditions pour que l'absorption soit facile et complète. La saturation dure environ 30 minutes : on l'active quelque peu, à la fin, en agitant l'appareil. On extrait l'eau gazeuse au moyen d'un robinet.

Le gazogène Briet est généralement entouré d'un treillis en jonc pour prévenir les projections du verre en cas d'explosion.

Dans ce système, les matières produisant le gaz carbonique sont absolument séparées de l'eau destinée à dissoudre ce gaz. On a imaginé d'autres appareils dans lesquels ces matières restent dissoutes dans l'eau gazeuse produite. Signalons par exemple un appareil consistant en une sorte de flacon de porcelaine divisé en deux compartiments par une cloison; l'un de ces compartiments contient la solution tartrique, l'autre la solution de bicarbonate: le mélange des deux liquides, et par suite le dégagement d'acide carbonique, a lieu lorsqu'on incline l'appareil, les orifices de chacune des deux parties se réunissant en un bec commun.

On prépare également des eaux riches en acide carbonique et reproduisant à peu près la composition de certaines eaux minérales (voir t. II, 1er fascicule, p. 236).

2. Décrivons maintenant quelques-uns des systèmes employés pour la préparation industrielle des eaux carboniques ordinaires, désignées en France sous le nom d'eaux de Seltz.



Fig. 45.

Le système dit *système de Genève* consiste à comprimer de l'acide carbonique obtenu par un procédé quelconque dans un récipient qui contient de l'eau où le gaz se dissout; ce récipient est en cuivre épais, étamé, d'une capacité d'environ 100 litres; à sa partie supérieure, il est muni d'une ouverture B (fig. 45) assez

large, destinée au nettoyage de l'appareil et fermée par un couvercle, dans lequel est percé un orifice d'environ 6 centimètres de large; l'orifice se ferme hermétiquement à l'aide d'un bouchon métallique; c'est par là qu'on remplit l'appareil; le tube T amène le gaz carbonique refoulé par une pompe et peut être fermé au moyen d'un robinet : On favorise la dissolution du gaz à l'aide d'un agitateur. Le récipient étant rempli d'eau, on comprime le gaz, en laissant le robinet R un peu entr'ouvert, de manière à faire sortir environ 5 litres d'eau dont le volume se trouve occupé par un volume égal de gaz carbonique; de cette manière on évite dans l'appareil la présence de l'air dont la pression ferait obstacle à la dissolution; et l'espace libre qui reste à la surface de l'eau permet d'agiter d'une manière efficace au moyen d'une manivelle. A mesure que l'on comprime le gaz, il se dissout sous l'influence de l'agitation. D'après Soubeiran, auquel nous empruntons ces détails (*Traité de pharmacie*, t. II), la quantité de gaz est toujours plus grande à la surface de l'eau que dans l'eau elle-même : lorsque l'eau contient 5 fois son volume de gaz, 1 litre de l'atmosphère gazeuse à la surface de l'eau représente environ 6 litres d'acide carbonique ramené à la pression normale; on voit ainsi qu'on n'arrive pas tout à fait à faire dissoudre par l'eau son volume de gaz à toutes les pressions; on obtient des résultats encore moindres si l'on n'a pas le soin de purger l'appareil de tout l'air atmosphérique qu'il pouvait contenir. La pression intérieure est mesurée à l'aide d'un manomètre M; une graduation portée par le gazomètre dans lequel on puise le gaz fait connaître la quantité qui a été introduite. Un robinet R d'une disposition spéciale sert à remplir les bouteilles que l'on bouche rapidement; il est difficile d'éviter une déperdition du gaz ou même une projection de liquide pendant le temps qui s'écoule entre le moment où l'on ferme le robinet et celui où l'on bouche la bouteille; aussi a-t-on imaginé diverses dispositions qui permettent le bouchage sans déplacement de la bouteille. Ainsi, dans l'appareil de Selligue (fig. 46), perfectionné par Viel-Cazal, le tube amenant l'eau gazeuse se termine dans un cône de cuivre ouvert aux deux bouts; la bouteille est pressée contre la partie inférieure de ce cône; un bouchon de liège en occupe la partie supérieure et une tige à levier fait pénétrer ce bouchon dans le cône et dans la bouteille au moment convenable. La mise en bouteilles est une opération qui n'est pas toujours sans danger; un certain nombre de vases peuvent éclater en effet.


Fig. 46.

On voit que dans le procédé ci-dessus la saturation doit nécessairement diminuer à mesure qu'on extrait une partie de l'eau, ce qui revient à diminuer la pression à la surface du liquide; l'eau est donc de moins en moins chargée de gaz; on évite cet inconvénient en comprimant de nouveau du gaz carbonique dans le récipient pendant le tirage; ce récipient reste rempli en définitive d'acide carbonique comprimé qu'on peut utiliser d'ailleurs en le renvoyant dans le gazomètre, pour une autre opération.

3. Dans d'autres systèmes, la pression est déterminée par le dégagement du gaz lui-même; tel est le cas de l'appareil de Savaresse que nous allons décrire briève-

ment (fig. 47) : l'acide carbonique se produit dans un vase A par l'action de l'acide sulfurique sur la craie; celle-ci est renfermée dans un cylindre de papier que l'on introduit dans le col A'; le contact entre la craie et l'acide sulfurique étendu a lieu progressivement, grâce à un système qui déchire peu à peu l'extrémité inférieure de la cartouche, de telle sorte que l'on peut aisément régler le dégagement du gaz : un manomètre C indique la pression; en U se trouve un épurateur ren-

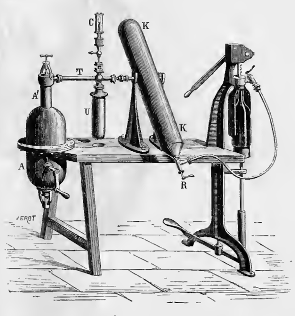


Fig. 47.

fermant de la braise lavée et imprégnée d'une solution de bicarbonate de soude. Le cylindre KK contient l'eau que l'on veut saturer; une soupape placée à l'extrémité du tube T laisse passer le gaz et empêche la sortie de l'eau ; le cylindre K étant rempli d'eau, on laisse dégager une certaine quantité de gaz de façon à chasser l'air et l'on achève de fermer l'appareil : on a eu soin d'ailleurs de faire écouler un peu de liquide pour laisser un espace vide dans le récipient; la réaction étant commencée, on fait osciller le cylindre autour de son axe de manière à faciliter la dissolution; on s'arrête lorsque le manomètre marque 6 atmosphères. La mise en bouteilles s'opère par le robinet R.

L'appareil de M. François (fig. 48) présente les mêmes parties essentielles que le précédent; mais la disposition en est plus simple et plus commode : l'appareil producteur de l'acide carbonique est le même : le cylindre oscillant est remplacé par une sphère dans laquelle tourne un agitateur à palettes.

4. M. Mondollot a introduit dans la fabrication des eaux gazeuses divers perfectionnements importants. Les instruments qu'il emploie sont des appareils continus à compression mécanique, modifiant d'une façon très heureuse l'appareil de l'in-

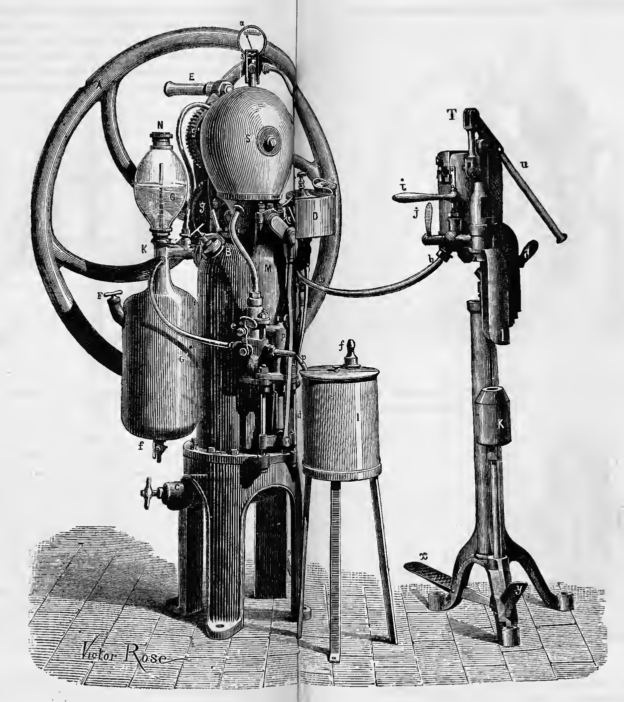


Fig. 51 (v. p. 156).

génieur anglais Bramah : la production du gaz est réglée automatiquement sans le concours de l'opérateur.

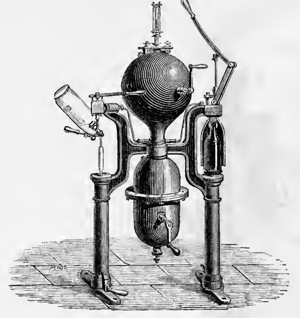


Fig. 48.

Dans ces appareils le dégagement de l'acide carbonique est obtenu tantôt avec la craie et l'acide sulfurique, tantôt avec le bicarbonate de soude. La figure 49

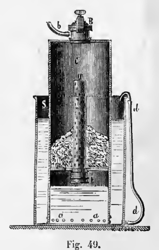


Fig. 49.

représente un appareil producteur à bicarbonate : S est un récipient en plomb sur le fond duquel repose une cloche renversée C, également en plomb et percée à sa

base de trous *aa*. Une cloison A, sur laquelle est vissé un tube en plomb T, percé

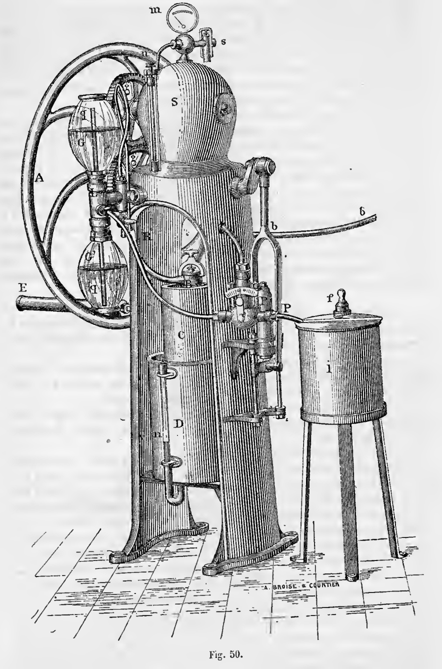


Fig. 50.

de trous, divise l'intérieur de cette cloche en deux compartiments. Pour charger

l'appareil, on introduit par la tubulure B du bicarbonate de soude, et on verse dans le récipient S une quantité déterminée d'eau et d'acide sulfurique. Le niveau tend à s'établir par les trous *aa* entre le récipient S et la cloche C : mais l'eau acidulée arrivant par les trous du tube T, agit sur le bicarbonate et dégage du gaz qui, n'ayant pas d'issue, refoule cette eau, ce qui arrête la production du gaz jusqu'à ce que l'appareil soit mis en mouvement; le contact de l'acide et du sel a lieu à mesure que le gaz est consommé : c'est donc en somme un système basé sur les principes des appareils à dégagement continu ordinaires.

La fig. 50 montre l'ensemble de l'appareil : la cloche et le récipient du producteur sont représentés en C et D. Le producteur étant chargé comme il vient d'être dit, on met l'appareil en mouvement au moyen du volant A. Le gaz produit se rend par un tuyau recourbé dans le double laveur en cristal GG′, où il s'épure; de là il est aspiré par la pompe P, qui le refoule dans le récipient saturateur S. En même temps que le gaz, la pompe aspire l'eau du réservoir I et l'amène dans le saturateur S, où elle se sature de gaz, grâce à la compression mécanique et à l'action d'un agitateur commandé par la roue d'engrenage *g*. Le manomètre *m* et le niveau d'eau *n* permettent de suivre la marche de l'opération et d'incliner plus ou moins le robinet de distribution de la pompe P du côté de l'eau ou du côté du gaz. L'appareil producteur est épuisé lorsque le niveau du liquide producteur atteint le point N marqué sur le récipient D.

5. L'appareil représenté fig. 51 (p. 152 et 153) diffère du précédent par la disposition du producteur, qui est installé de manière à recevoir un agitateur pour provoquer la réaction de l'acide sulfurique sur la craie.

Ce producteur est un récipient M, en fonte doublée de plomb, qui sert de support à tout l'appareil. D est le vase à acide en plomb que le robinet *r* fait à volonté communiquer avec le producteur M par le tube-siphon *aa*.

On charge le producteur M en y introduisant par la tubulure B de la craie délayée dans l'eau; puis on remplit d'acide sulfurique le vase à acide D, dont le robinet *r* est tenu fermé.

Pour faire fonctionner l'appareil, l'on ouvre le robinet à acide *r*, et l'on fait tourner le volant A, qui met en mouvement à la fois le piston de la pompe P et les roues d'engrenage *g′* et *gg″* des agitateurs fonctionnant dans le saturateur S et dans le producteur M. Alors le jeu de la pompe détermine dans les vases laveurs, et de là dans le producteur, une aspiration qui fait affluer dans ce dernier, par le tube-siphon *aa*, l'acide sulfurique contenu dans le vase ouvert D; rencontrant la craie tenue en suspension dans l'eau par l'action de l'agitateur, cet acide provoque un dégagement de gaz qui rétablit bientôt une pression suffisante pour arrêter l'écoulement de l'acide sulfurique, en le refoulant dans le tube-siphon *aa;* le jeu de la pompe continuant, il se produit une nouvelle aspiration, par suite un écoulement momentané d'acide sulfurique et un nouveau dégagement de gaz. Ainsi la production du gaz est continue et réglée par le jeu même de la pompe, sans que l'opérateur ait à s'en occuper et à faire, comme dans les anciens systèmes, la manœuvre délicate du robinet à acide; il n'a qu'à l'ouvrir quand il met l'appareil en marche, et à le fermer quand il l'arrête. La pompe aspire, en même temps que le gaz, l'eau du réservoir I, et les refoule ensemble dans le saturateur S, où

s'opère la saturation de l'eau, grâce à la compression et à l'action de l'agitateur g'.

Le manomètre m et le niveau d'eau n guident l'opérateur dans la manœuvre de la clef e du robinet de distribution de la pompe; le double laveur GG' sert d'épurateur pour le gaz; en même temps que, grâce à sa transparence, le laveur supérieur en verre G indique à l'œil la marche de l'opération.

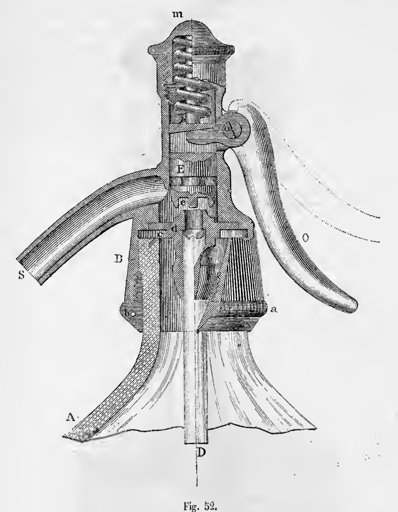


Fig. 52.

Un tube recourbé t, communiquant avec le producteur M d'un côté, et de l'autre avec un cylindre rempli d'eau et terminé par un vase en verre, sert de soupape de sûreté à la fois pour le producteur et pour le vase à acide D. En cas d'excès de pression dans le producteur, il donne issue au gaz à travers la colonne d'eau du vase de sûreté; ce qui prévient en même temps tout refoulement de gaz dans le

vase à acide D, la colonne d'acide qui remplit le tube-siphon *aa* étant plus lourde que la colonne d'eau du vase de sûreté.

L'appareil est relié par le tuyau *bb* à la colonne de tirage.

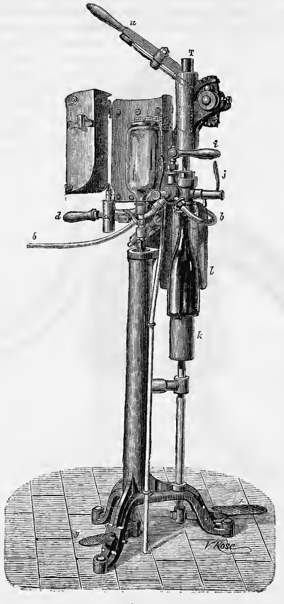


Fig. 53.

Le temps nécessaire pour la vidange et le chargement est à peine de cinq minutes.

6. Les eaux gazeuses sont généralement renfermées dans des vases de forme spéciale désignés sous le nom de *siphons*, dont l'usage est très répandu en France; ce sont des vases cylindriques ou ovoïdes de verre épais dont la tubulure (fig. 52) porte un ajutage en étain hermétiquement adapté au col de la bouteille; un ressort en spirale, pressant sur un petit piston métallique, empêche la communication entre l'air et l'intérieur du vase; pour faire écouler le liquide, il suffit d'appuyer sur le levier qui soulève le piston; la pression existant à l'intérieur fait sortir ce liquide par le tube de verre fixé à l'ajutage et plongeant jusqu'au fond du vase. D'anciens appareils portaient au lieu de levier une vis servant à soulever ou à abaisser le piston.

Des appareils de tirage pour remplir les siphons ou les bouteilles sont représentés dans les figures (fig. 53). Une pédale soulève l'axe vertical et met le robinet de tirage en communication avec le siphon renversé et entouré d'une enveloppe métallique qui protège l'opérateur; *d* est un levier qui permet d'appuyer sur le levier du siphon pour établir la communication.

SULFURES DE CARBONE

Le carbone forme avec le soufre plusieurs combinaisons, dont l'une très importante, le bisulfure de carbone CS^2, qui correspond à l'acide carbonique, dans la série des composés oxygénés ; le monosulfure de carbone CS, analogue à l'oxyde de carbone, est vraisemblablement un corps gazeux, qui ne nous est pas encore connu ; mais on a isolé un polymère $(CS)^n$, présentant la composition centésimale du monosulfure ; à côté de ces corps se rangent d'autres composés peu étudiés, tels que C^5S^2 et C^2S^3 ; puis des combinaisons de soufre, de carbone et d'hydrogène ; enfin l'oxysulfure de carbone, renfermant du soufre, du carbone et de l'oxygène.

SULFURE DE CARBONE

Formule	CS^2.
Équivalent.	38
Équivalent en volumes	2
Densité de vapeur. . .	2.63

1. *Historique.* — Le bisulfure de carbone (anc. *sulfide carbonique, carbure de soufre liquide, alcool de soufre*) a été découvert par Lampadius, professeur à Freyberg, qui l'obtint par la distillation sèche d'une tourbe pyriteuse (1796). En 1802, Clément et Désormes l'ont préparé en faisant réagir le soufre ou le sulfure d'antimoine sur le charbon incandescent. L'existence du carbone dans le sulfure de carbone a été longtemps méconnue : après de nombreuses controverses, Vauquelin a établi sa composition en démontrant que le sulfure de carbone passant sur du cuivre chauffé au rouge, se décompose en produisant du charbon et du sulfure de cuivre (Voir Clément et Désormes ; Vauquelin et Robiquet, *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXI, p. 145 ; Berthollet, Thenard, Vauquelin, *ibid.*, LXXII, p. 252 ; Berzélius, *Gilbert's Annalen*, XLVIII, p. 177 ; *Pogg. Ann.*, VI, p. 144 ; etc.)

PRÉPARATION ET MODES DE PRODUCTION.

La préparation du sulfure de carbone repose sur la réaction directe du soufre sur le charbon.

Si l'on chauffe un mélange de soufre et de charbon, on n'obtient pas de sulfure de carbone, le soufre se volatilisant à une température plus basse que celle qu'il est nécessaire d'atteindre pour produire la combinaison.

On réalise la production du sulfure de carbone, dans les laboratoires, à l'aide de la disposition suivante (fig. 54) :

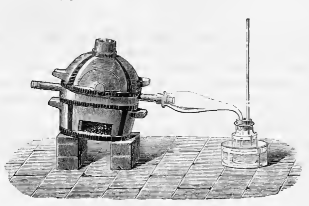


Fig. 54.

Un tube de porcelaine contenant du charbon de bois concassé est chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère légèrement incliné. L'extrémité la plus élevée de ce tube est fermée par un bouchon, qu'on ouvre de temps en temps pour déposer dans le tube un fragment de soufre : celui-ci fond, se réduit en vapeur, agit sur le charbon incandescent, et le sulfure de carbone produit se réunit dans une allonge, puis dans un flacon contenant une couche d'eau, sous laquelle il se condense.

L'appareil peut être disposé autrement (fig. 55) : on remplit de charbon une cornue de grès, tubulée et portant dans sa tubulure un tube de porcelaine qui plonge au fond de la cornue ; la cornue étant fortement chauffée dans un fourneau à réverbère, on débouche, de temps à autre, l'extrémité du tube, pour y introduire de petites quantités de soufre. Le sulfure de carbone formé se condense à l'extrémité de la cornue, dans une allonge et dans un récipient de forme quelconque.

Berzélius a observé que le charbon ayant servi à la préparation du sulfure de carbone retient une certaine quantité de soufre, dont on ne peut le débarrasser par la chaleur. Calciné avec l'azotate de potasse, ce charbon fournit du sulfate de potasse.

Préparé comme nous venons de le dire, le sulfure de carbone est impur et contient un excès de soufre ; on verra qu'il ne peut en être autrement, le sulfure se décomposant partiellement aux températures mêmes où il se forme. Cette prépa-

ration, telle que nous venons de la décrire, n'est d'ailleurs qu'une expérience de cours, car le sulfure de carbone est un produit industriel : le lecteur trouvera des

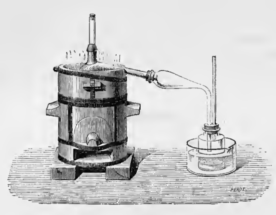


Fig. 55.

détails circonstanciés sur cette importante fabrication et sur les emplois du sulfure de carbone, dans le tome V de cet ouvrage (I[er] *fascicule*, p. 279-290).

La réaction directe par laquelle on prépare le sulfure de carbone donne des rendements très différents selon la température à laquelle on opère. D'après Sidot (*Comptes rendus*, LXIX, p. 1303), il convient, pour obtenir les meilleurs résultats, de chauffer le charbon au rouge, et non au rouge sombre ni au rouge vif; voici par exemple les quantités de sulfure préparées dans diverses circonstances avec 10 grammes de braise purifiée et 40 grammes de soufre :

1° Au rouge sombre,	5^{gr} de charbon disparus ont donné		17^{gr} de sulfure.	
2° Au rouge,	6^{gr},3	—	29	—
3° Au rouge vif,	7^{gr},5	—	19	—

Ces différences tiennent à l'action décomposante de la chaleur : nous reviendrons plus loin sur ce point.

Un assez grand nombre d'autres réactions peuvent donner naissance à du sulfure de carbone. Il s'en produit par exemple dans la décomposition de certaines matières organiques renfermant du soufre et du charbon : la réaction du sulfocyanate de potasse sur l'acide sulfurique, utilisée pour la préparation de l'oxysulfure COS, en fournit de notables proportions. On obtient du sulfure de carbone, probablement assez pur, en décomposant par la chaleur certains sulfocarbonates métalliques, tels que les sulfocarbonates de plomb, de zinc, etc. (Delachanal et Mermet; voir les procédés de dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates, p. 186).

MM. Delachanal et Vincent ont signalé la présence du sulfure de carbone dans les parties des benzines brutes bouillant avant 80°. La quantité en est telle que l'extraction pourrait devenir industrielle (*Comptes rendus*, LXXXVI, p. 340).

Hager (*Dingl. Polyt. Journ.*, CLXXXIII, 165) avait déjà fait remarquer que l'on trouve presque toujours du sulfure de carbone dans les pétroles et les benzines

du commerce. Parmi les pétroles, les parties les plus volatiles, telles que les essences de pétrole, bouillant de 50 à 80°, sont celles qui en renferment le plus : dans les portions passant au-dessus de 80°, on n'en rencontre plus que des traces; les produits à point d'ébullition plus élevé n'en contiennent pas du tout. Pour purifier la benzine des petites quantités de sulfure de carbone qu'elle renferme, on peut utiliser la réaction de la potasse alcoolique (xanthate de potasse), puis laver et sécher. (Nickels, *Chem. News*, t. XLIII, p. 148.)

Le sulfure de carbone existe en petite quantité dans le gaz de l'éclairage.

PURIFICATION.

Le sulfure de carbone tel qu'on l'obtient par le procédé que nous venons d'indiquer, et tel qu'on le trouve dans l'industrie, n'est généralement pas pur; malgré les distillations réitérées qu'on lui fait subir, pour enlever l'excès de soufre qu'il renferme, il retient encore une matière sulfurée, semi-liquide, d'odeur alliacée, analogue, d'après Cloëz, à l'un des produits obtenus par l'action de l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone; c'est à ce corps qu'il doit sans doute son odeur désagréable.

M. Cloëz (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1356, *Bull. de la Soc. chim.*, t. III, p. 45) propose le mode de purification suivant : On met le liquide en contact pendant 24 heures avec 1/2 pour 100 de son poids de sublimé corrosif finement pulvérisé, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Le sublimé se combine avec l'huile sulfurée; on décante, et on distille le sulfure de carbone au bain-marie, après l'avoir additionné d'une petite quantité d'un corps gras inodore. Après ces manipulations, il possède une odeur éthérée, non désagréable et rappelant un peu celle du chloroforme.

D'après Millon, on neutralise sensiblement l'odeur ordinaire du sulfure de carbone en le lavant avec un lait de chaux et en distillant à une température modérée La chaux peut être remplacée par la litharge, ou par un métal tel que le fer, le cuivre, le zinc.

M. Sidot (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1303) purifie le sulfure de carbone par agitation avec le mercure : le métal se sulfure; après quelque temps, on sépare le mercure par filtration, et on recommence l'opération avec du mercure propre jusqu'à ce que la surface brillante du métal cesse de se ternir par une nouvelle agitation : la formation du sulfure de mercure est d'ailleurs un procédé très sensible pour reconnaître une trace de soufre dans le sulfure de carbone.

M. Sergius Kern (*Chemical News*, t. XXXII, p. 163; *Bull. de la Soc. chim.*, XXV, p. 552) agite le sulfure de carbone avec de l'azotate de plomb mélangé de plomb métallique : on renouvelle le mélange jusqu'à ce que le sel ne noircisse plus, et on distille.

D'après Mr Friedburg (*Deuts. chem. Gesells.*, VIII, p. 1616; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 156), un des meilleurs procédés de purification consiste à distiller le sulfure de carbone en présence d'une graisse végétale, telle que l'huile de palme; la plupart des impuretés sont retenues : mais il reste un peu de matière grasse, on finit la purification par un traitement à l'acide nitrique fumant. Au

bout de vingt-quatre heures, le sulfure, qui est coloré en brun par les vapeurs nitreuses, est additionné d'eau ; il se sépare sous la forme d'un liquide coloré en rose ou en violet par une matière acide sulfurée : on le redistille à basse température, et on l'obtient tout à fait pur en traitant une seconde fois par l'eau.

M. Allary purifie le sulfure de carbone en l'agitant avec une solution concentrée de permanganate jusqu'à ce que la coloration violette demeure persistante. (*Bull. de la Soc. de chim.*, t. XXXV, p. 491.)

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le sulfure de carbone est un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable particulière, lorsqu'il est impur, d'une odeur éthérée lorsqu'il est tout à fait pur.

Sa densité, d'après Buff, est représentée par les chiffres suivants aux diverses températures (*Ann. Chem. Pharm.*, 1866, Suppl. IV, p. 150) :

Températures.	Densités.
0°.	1,29858
10°.	1,27904
17°.	1,26652
46°.	1,22745

Les variations de volumes du sulfure de carbone avec la température sont exprimées par la formule

$$V = 1 + 0,0011398\,t + 0,0000013707\,t^2 + 0,000000019125\,t^3.$$

(Is. Pierre). D'après Hirn, la dilatation entre 30 et 160° est représentée par

$$V = 1 + 0,0011680559\,t + 0,00000164\,89598\,t^2$$
$$- 0,0000000008\,1119062\,t^3 + 0,00000\,00000\,609\,465\,89\,t^4.$$

M. J.-B. Hannay a également étudié la dilatation du sulfure de carbone, à différentes températures peu distantes les unes des autres, à l'aide d'un appareil disposé de manière à éviter l'évaporation du liquide. Il résulterait des expériences faites par ce savant entre 0° et 62° que la dilatation du sulfure de carbone serait sensiblement constante pour une même élévation de température, et que le coefficient de dilatation serait représenté par 0.001129 : ces résultats, qui ont soulevé diverses objections, semblent ne devoir être acceptés que sous toutes réserves. (*Chem. News.*, XXVIII, p. 277.)

Le sulfure de carbone paraît n'avoir jamais été solidifié (voir p. 178) : il peut donc être avantageusement employé à la construction de thermomètres destinés aux basses températures.

Il bout à 46°,6 (Gay-Lussac) ; 46°,2 (Regnault). Voici, d'après Regnault, les tensions de sa vapeur à différentes températures :

Température.	Tensions en centim. de mercure.
— 20°	4,7
— 10	7,9
0	12,8
10	19,9
20	29,8
30	43,5
40	61,7
50	85,7
60	116,4
70	155
80	203
90	262
100	332
110	416
120	515
130	630
140	760
150	910

L'évaporation rapide du sulfure de carbone, dans un courant d'air, produit un froid considérable. Dans le vide, la température peut descendre à — 60°.

Lorsqu'on distille le sulfure de carbone en présence de l'eau, le point d'ébullition s'établit régulièrement à 42°,6, sous la pression de 740 millimètres; la vapeur qui distille contient 2^{vol},38 de vapeur d'eau pour 100 volumes de vapeur de sulfure de carbone. (Kundt, *Pogg. Ann.*, CXL, p. 489; Naumann, *Deuts. chem. Gesells.*, 1877, p. 1427).

Le sulfure de carbone peut être facilement surchauffé : il suffit de l'introduire dans un tube de verre nettoyé avec les précautions nécessaires pour ce genre d'expériences, et de l'échauffer lentement au bain-marie. On peut ainsi dépasser notablement le point d'ébullition. Mais la surchauffe est encore plus facile, si le sulfure de carbone est protégé du contact de l'air par une couche d'eau, et si les deux liquides ont été filtrés et purgés d'air. On peut atteindre ainsi, sans déterminer l'ébullition du sulfure, la température de 100°. (Gernez. *Ann. de phys. et de chim.* (5), t. IV, p. 390.) M. Gernez a également étudié les vitesses d'évaporation du sulfure de carbone surchauffé dans des tubes librement ouverts à l'air. (*Ibid.* (5), t. VII, p. 117.)

Le coefficient de compressibilité du sulfure de carbone est égal à 0,0000635 à 14°, entre 1 et 10 atmosphères (Amaury et Descamps, *Comptes rendus*, LXVIII, p. 1564). M. Cailletet indique 0,0000980 à + 8° et à 607 atmosphères (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 77). D'après Amagat (*ibid.*, LXXXV, p. 139), la compressibilité du sulfure de carbone, entre 9 et 38 atmosphères, est 0,000087 vers 15°, et 0,000174 vers 100°.

La densité de vapeur du sulfure de carbone a été trouvée égale à 2,68 (calculée 2.63).

La chaleur spécifique est, d'après Regnault, entre 0° et 50° : 0,239, soit pour la

chaleur moléculaire 18.15 (C^2S^4) ; d'après Schüller : 0.2468 entre 14° et 29°,5 (*Pogg. Ann., Erganzung. V.* p. 116-146, et 192-221) ; d'après Winkelmann, entre 4°,5 et 18°,6 elle serait représentée par la formule $0.2575 + 0.000182$ (*ibid.*, t. CL, p. 592). La chaleur de volatilisation est égale (pour C^2S^4) à 6,4 (Regnault).

Le pouvoir dispersif du sulfure de carbone est considérable : Indice de réfraction, 1.633. On sait que l'on emploie quelquefois en optique des prismes en sulfure de carbone. L'indice moyen de la vapeur du sulfure de carbone est 1,001592. (Croullebois, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 696).

La conductibilité électrique est 0,055, celle de l'eau étant prise pour unité. (Saïd-Effendi, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1565.)

Certains métaux, agités en présence du sulfure de carbone, produisent des étincelles électriques. L'expérience réussit bien avec l'argent, moins bien avec l'aluminium et le fer : le platine, le zinc, le cuivre ne produisent aucun effet. Il convient pour ces essais, d'employer du sulfure de carbone pur et sec, qu'on introduit avec le métal dans un matras d'essayeur en verre épais, bien sec et scellé ensuite à la lampe. Le phénomène est activé quand on échauffe légèrement le matras ; il cesse au contraire immédiatement quand on le refroidit par un courant d'eau. (Sidot, *Comptes rendus*, LXXIV, p. 179.)

Le charbon de bois absorbe de grandes quantités de vapeur de sulfure de carbone. (Hunter, *Journ. Chem. Soc.* (2), t. VI, p. 186.) Le tableau suivant indique les volumes V absorbés par le charbon de noix de coco à la température T et à la pression H :

V	T	H
84,8	191,2	574^{m}2
82,9	192,0	551,2
77,5	190,7	569,0

5. *Solubilité.* — Le sulfure de carbone est fort peu soluble dans l'eau. D'après M. Dumas, 1 litre d'eau à 15° dissout environ 1^{gr},78 de ce liquide. (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. VII, p. 5.)

Selon Page (*Chem. News*, t. XLII, p. 195), la solubilité diminue à mesure que la température s'élève. Voici les proportions trouvées par cet auteur, à diverses températures, et après un contact très prolongé de l'eau et du sulfure :

Liquide en contact pendant	Températures.	CS^2 dissous dans 100 p. d'eau.
30 jours.	12°-13°	0,203
id.	id.	0,198
55.	15°-16°	0,191
7.	25°-27°	0,168
27.	30°-33°	0,146
id.	id.	0,115

La solution de sulfure de carbone dans l'eau s'altère lentement, plus vite à la lumière que dans l'obscurité. D'après Sestini (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 253), une solution récemment préparée peut contenir 0^{gr},002 d'hydrogène sulfuré par litre. (Voir plus loin, action de l'eau, p. 177.)

Solubilité dans l'alcool. — Le sulfure de carbone se dissout en toutes proportions dans l'alcool absolu : dans l'alcool aqueux, la quantité dissoute est d'autant plus grande que l'alcool est plus concentré; le point de saturation est très-facile à saisir, l'addition d'une goutte de sulfure de carbone en excès déterminant un trouble très marqué. La solubilité varie très rapidement avec la température, principalement au-dessous de $+15°$. Une solution saturée, lorsqu'on la refroidit de $+15°$ à $-12°$, laisse séparer la moitié du sulfure qu'elle contient ; de $+15°$ à $-10°$, le tiers ; de $+15°$ à $+10°$, environ le cinquième.

Voici, d'après Tuchschmidt et Follenius, les proportions de sulfure de carbone que peuvent dissoudre 10cc d'alcool à divers degrés de concentration, à la température de $+17°$.

Degré centésimal de l'alcool.	Volume de CS^2 dissous en centimètres cubes.
98,5	18,20
98,15	13,20
96,95	10,00
93,54	7,00
91,57	5,00
84,12	3,00
76,02	2,00
48,40	0,20
47,90	0.

Ces résultats peuvent être traduits par une courbe, et représentés par l'équation suivante :

$$y = \frac{1}{x}\left(S - \frac{c}{x+b}\right)$$

$$x = \frac{(S-yb) + \sqrt{(S+yb)^2 + 4yc}}{2y}$$

dans laquelle les constantes ont les valeurs : $S = 1.065$; $b = 0.58$; $c = 0.592$. y est le nombre de centimètres cubes de sulfure dissous dans 100cc d'alcool à x degrés centésimaux. (*Deuts. chem. Gesells.*, 1871, p. 583 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI, p. 98.)

Le sulfure de carbone dissout un grand nombre d'autres liquides ou solides, minéraux et organiques. Tels sont l'iode, le brome, le phosphore, le soufre, le sélénium, les chlorures, bromures, iodures de phosphore, d'arsenic, d'antimoine et de soufre ; le bisulfure d'hydrogène, les tétrachlorures d'étain et de titane : les chlorures, bromures, iodures, fluorures des divers métaux sont presque tous insolubles ainsi que les sels oxygénés. Il dissout encore les huiles grasses, les huiles essentielles, un grand nombre de corps gras, l'éther, le camphre, le caoutchouc. Ces propriétés dissolvantes sont fréquemment utilisées dans les laboratoires et dans l'industrie ; on sait que le sulfure de carbone est employé sur une large échelle, pour l'extraction des corps gras (huiles, graisses des chiffons de machines, etc.) et pour la vulcanisation du caoutchouc.

Le phosphore, le soufre, l'iode se séparent facilement à l'état cristallin de leurs

solutions sulfocarboniques. La solution d'iode présente une belle couleur violette, souvent utilisée pour reconnaître de petites quantités d'iode libre; on se sert aussi du sulfure de carbone pour reconnaître le brome.

La solubilité du soufre dans le sulfure de carbone varie comme il suit avec la température :

Température.	S dissous de 100 p. CS^2.
— 11°	16.54
— 6°	18.75
0°	23.99
+ 15°	37.15
+ 18°,5	41.65
+ 22°	46.05
+ 38°	94.57
+ 48°,5	146.21
+ 55°	181.34

Ces résultats sont sensiblement traduits par la formule

$$S = 22.15 + 0.5887449\,t + 0.01755661\,t^2 + 0,00045638\,t^3.$$

La solution saturée de soufre bout à 55°. (Cossa, *Bull. de la Soc. chim.*, XI, p. 137 ; *Deutsch. chem. Ges.* 1868, p. 117.)

La solubilité du phosphore est très grande : 1 p. CS^2 peut dissoudre près de 20 p. de phosphore ; cette solution est d'un maniement dangereux, le phosphore divisé qu'elle laisse pour résidu, après évaporation, pouvant s'enflammer spontanément.

La dissolution de ces corps simples dans le sulfure de carbone a lieu en général avec de faibles absorptions de chaleur. Ainsi un équivalent de soufre absorbe en se dissolvant — $0^{Cal},4$ (Berthelot), l'iode — $2^{C},4$, le phosphore — $0^{C},46$ (J. Ogier).

La solution de phosphore dans le sulfure de carbone s'altère assez rapidement; il se produit un dépôt rougeâtre. Procter (*Chem. News*, t. XXXIX, p. 245) dit avoir observé dans des flacons de cette solution, abandonnés depuis 5 ou 6 ans, la formation d'un composé explosif.

L'avidité de certains corps pour le sulfure de carbone peut être quelquefois mise à profit dans les laboratoires, pour extraire sans chauffer et à l'abri de l'air, des matières dissoutes dans le liquide : on place par exemple la solution sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant des débris de caoutchouc : Liebermann recommande surtout pour cet usage, la paraffine qui absorbe jusqu'à 3 et 4 fois son poids de sulfure de carbone ; l'absorption continue même après que la paraffine est devenue liquide. (*Deuts. chem. Gesells.*, XII, p. 1294.)

Le sulfure de carbone dissout lentement l'acide sulfureux liquide ; par refroidissement le mélange se sépare en deux couches. (Sestini, *Bull. de la Soc. chim.*, t. X, p. 227.)

La vapeur nitreuse se dissout dans le sulfure de carbone en donnant une coloration brune.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

1. *Action de la chaleur.* — Le sulfure de carbone est, comme nous le verrons, un composé formé avec absorption de chaleur, depuis ses éléments pris dans leur état actuel ; il n'est donc pas singulier qu'un tel corps soit décomposé par l'action de la chaleur : ce qui est plus surprenant, c'est que sa décomposition commence précisément aux températures auxquelles il commence lui-même à prendre naissance : M. Berthelot a démontré ce fait par l'expérience suivante (fig. 56) :

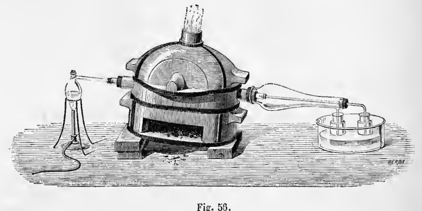


Fig. 56.

On dispose dans un fourneau à réverbère un tube de porcelaine enveloppé d'un second tube beaucoup plus large : l'espace annulaire est rempli de charbon concassé; dans cet espace on introduit de temps en temps des fragments de soufre, de manière à déterminer la production du sulfure de carbone : le tube intérieur, échauffé par le rayonnement du tube enveloppant, est traversé par un courant de vapeur de sulfure de carbone. Or tandis que, d'une part, le sulfure dans le tube enveloppant prend naissance par la combinaison des éléments, à une température qu'on ne saurait abaisser sans faire cesser la réaction elle-même, d'autre part, le sulfure de carbone qui traverse le tube intérieur est partiellement décomposé en soufre et en carbone formé de minces feuillets à l'éclat métallique et combustibles sans résidu. Les deux phénomènes, combinaison et décomposition, sont d'ailleurs tous deux incomplets. Entre le soufre, le carbone et le sulfure de carbone, il y a donc équilibre, de même que dans les expériences de dissociation de la vapeur d'eau ou de l'acide chlorhydrique, avec cette différence que, dans le cas de ces deux corps formés avec dégagement de chaleur, l'hydrogène et le chlore, ou l'hydrogène et l'oxygène, s'unissent totalement à des températures bien inférieures à celles où commence leur décomposition ; tandis que le sulfure de carbone ne commence à se former qu'aux limites de température où commence aussi sa destruction partielle. (Berthelot, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XI, p. 450.)

La décomposition ignée du sulfure de carbone peut être mise en évidence, au

moyen d'un fil de platine plongé dans de la vapeur de sulfure et rougi par un courant électrique.

Cette décomposition par la chaleur a lieu sans production de monosulfure.

M. Sidot (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1304) a étudié la décomposition du sulfure de carbone en présence du charbon ; il se servait d'un tube de porcelaine rempli de braise portant à chacune de ses extrémités une cornue; l'une de ces cornues renfermait un poids connu de sulfure de carbone. Le tube étant chauffé au rouge, après avoir été purgé de l'air qu'il contenait, on distillait le sulfure de carbone de manière à le faire passer d'une cornue dans l'autre; puis la distillation était reproduite en sens inverse, et ainsi de suite ; au bout d'un certain nombre de passages, on constatait que le poids de la braise avait augmenté, et que le sulfure contenait du soufre et avait diminué de poids. La décomposition est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ; le charbon acquiert en même temps des propriétés spéciales (voy. p. 33).

D'après Stein, lorsqu'on fait passer le sulfure de carbone dans un tube *entièrement* rempli de charbon, la décomposition au rouge n'est presque plus sensible, ou, si l'on veut, le sulfure se régénère constamment ; on ne trouve en effet dans le produit condensé qu'un très petit excès de soufre ; cette observation n'est pas sans intérêt au point de vue de la production industrielle du sulfure de carbone : elle montre que la partie chauffée de la cornue doit toujours être entièrement pleine de charbon si l'on veut éviter toute perte de matière. (*J. f. prackt. Chem.*, CVI, p. 316.)

2. *Action de la lumière.* — Le sulfure de carbone, même très pur, s'altère lentement à la lumière solaire, avec production d'un composé brun, insoluble, le monosulfure de carbone, qui se dépose (V. page 190) et de soufre qui se dissout.

3. *Action de l'électricité.* — D'après M. Lionnet, le sulfure de carbone serait décomposé, avec production de carbone cristallin, lorsqu'il est soumis à l'action électrique d'un couple formé d'une feuille d'or entourée d'une spirale d'étain; il se forme du sulfure d'étain et du carbone. (*Comptes rendus*, t. LXIII, p. 213.)

4. *Chaleur de formation.* — La chaleur de formation du sulfure de carbone peut être déduite de sa chaleur de combustion. La réaction

$$C^2S^4 \text{ gaz.} + O^{12} = C^2O^4 + 2S^2O^4$$

dégage, d'après les expériences que M. Berthelot a effectuées dans son appareil dit *bombe calorimétrique*,

A volume constant..	$+ 252^{Cal},8$
A pression constante	$+ 253\ \ ,3.$

Voici comment on procède, dans ce genre de combustions par détonation, quand il s'agit de liquides très volatils comme le sulfure de carbone. On introduit dans

la bombe calorimétrique de platine, dont nous reproduisons ici le dessin [1] (*Comptes rendus*, XCI, p. 191) (fig. 57), une petite ampoule scellée de verre très mince, contenant une quantité de sulfure assez faible pour pouvoir se réduire entièrement en vapeur dans l'espace de la bombe, à la température de l'eau du calorimètre. On ferme alors tout le système, on y fait le vide par la vis obturatrice, on laisse rentrer de l'oxygène et on ferme la vis. Ceci fait, on brise l'ampoule par des secousses, et l'appareil est immergé dans l'eau du calorimètre; au bout de quelques minutes, les corrections étant devenues régulières, on enflamme le mélange par une étincelle électrique. En deux minutes environ le maximum est atteint.

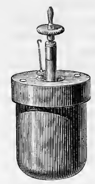


Fig. 57.

La combustion du sulfure de carbone donne lieu à la formation d'une dose considérable d'acide sulfurique anhydre : on détermine cette quantité en dosant l'acide sulfureux produit, au moyen d'une solution titrée d'iode, et on compare cette quantité avec la pesée de sulfure de carbone dans l'ampoule; toutes corrections faites, on trouve que la combustion du sulfure de carbone liquide

$$C^2S^4 \text{ liq.} + O^{12} = C^2O^4 + 2S^2O^4 \text{ dégage} \ldots\ldots \quad +246^{Ca},6$$

d'où la chaleur de formation :

$$C^2 \text{ diamant} + S^4 \text{ sol.} = C^2S^4 \text{ gaz absorbe} \ldots\ldots \quad -21^{Cal},1$$
$$- \quad - \quad = C^2S^4 \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -14\ ,4$$

D'anciennes expériences de Fabre et Silbermann ont donné pour la chaleur de combustion un nombre notablement différent : $+258^{Cal},5$; mais ces savants n'ont pas tenu compte dans leurs expériences de la production d'acide sulfurique anhydre.

La formation du sulfure de carbone depuis ses éléments solides absorbe donc de la chaleur : il est vraisemblable qu'il y aurait au contraire dégagement à partir des éléments gazeux. Il est intéressant de rapprocher ces données thermiques du mode de formation synthétique du sulfure de carbone ; on sait en effet, d'après

1. La figure 58 représente le vase de platine entouré d'acier; dans la figure 59 se trouve le couvercle en platine, entrant à frottement conique sur le haut du vase précédent : cette pièce porte une vis obturatrice, entièrement en platine, terminée en cône ; un fil de platine isolé passe à travers le




Fig. 58.

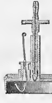


Fig. 59.

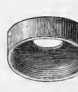


Fig. 60.

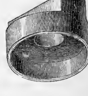


Fig. 61.

couvercle et permet de faire jaillir une étincelle électrique à l'intérieur; la figure 60 est la pièce de serrage du couvercle; en 61 se trouve un écrou supplémentaire, servant à serrer la pièce précédente, et ne faisant point partie de l'ensemble immergé dans le calorimètre.

les travaux de M. Berthelot, que la synthèse du sulfure de carbone a lieu précisément entre les limites de température répondant à la dissociation du composé. (Berthelot, *Comptes rendus*, XCI, p. 705.)

La nature endothermique du sulfure de carboue permet d'expliquer aisément les nombreuses transformations qu'il subit en présence des divers éléments ou corps composés : c'est, comme nous allons le voir, en exposant quelques-unes de ses réactions, un agent sulfurant très énergique.

5. *Action de l'oxygène.* — Le sulfure de carbone s'enflamme facilement à l'air et brûle avec une flamme bleue. Comme la tension de sa vapeur est considérable, il peut s'enflammer à distance : pour cette raison, c'est un des corps dont le maniement exige le plus de précautions. Son inflammabilité est plus grande même que celle de l'éther ; il est facile de le montrer en plongeant un charbon rouge dans un verre contenant de l'éther : le charbon s'éteint sans enflammer l'éther, et cependant peut encore, si on le plonge immédiatement dans du sulfure de carbone, déterminer l'inflammation de ce dernier. Un mélange de vapeur de sulfure et d'air prend feu, dit-on, au contact d'une baguette de verre chauffée seulement vers 250°.

La combustion dans l'air ou dans l'oxygène produit de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux :

$$CS^2 + O^6 = CO^2 + 2SO^2.$$

Le mélange de 6 volumes d'oxygène avec 2 volumes de vapeur de sulfure de carbone détone fortement dans l'eudiomètre ; mais, quoi qu'on fasse, la réaction est toujours un peu plus complexe que ne l'indique l'équation ci-dessus ; il se forme en effet des doses considérables d'acide sulfurique anhydre (il en est de même pendant la combustion du soufre pur).

Si l'on fait brûler du sulfure de carbone avec une quantité insuffisante d'oxygène, par exemple en l'enflammant à l'orifice d'une éprouvette étroite, il se dépose des quantités plus ou moins considérables de soufre.

Divers oxydants attaquent le sulfure de carbone. Ainsi l'acide nitrique agit énergiquement sur la vapeur de CS^2, et la change en acide sulfurique et vapeurs nitreuses. Avec le nitrate de potasse chauffé au rouge, le sulfure de carbone donne du sulfocyanure et de l'acide carbonique ; chauffé en présence des chlorates et des hypochlorites, il ramène ces corps à l'état de chlorures et se transforme en soufre et acide carbonique. L'acide iodique dissous, chauffé en tube scellé avec le sulfure de carbone, produit de l'acide iodhydrique, et change le sulfure en soufre, acides sulfhydrique, sulfurique, sulfureux et carbonique :

$$IO^5HO + CS^2 = I + CO^2 + SO^4H + S$$
$$IO^5HO + 2CS^2 + 2HO = 2CO^2 + HI + SO^4H + HS + S^2$$

Le liquide se colore d'abord en violet par l'iode mis en liberté ; puis cette coloration disparaît par suite de la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'iode, qui régénère de l'acide iodhydrique et du soufre.

L'acide bromique produit une réaction du même genre.

Le sulfure de carbone est oxydé également par le permanganate de potasse. (Cloëz et Guignet, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1110.)

6. *Combustion dans le bioxyde d'azote.* — Le sulfure de carbone brûle dans le bioxyde d'azote. La flamme produite, d'un bleu éblouissant, est très riche en rayons chimiques : aussi peut-elle provoquer certaines réactions déterminées ordinairement sous l'influence seule de la lumière solaire. On se sert, par exemple, de cette flamme pour montrer dans les cours la combinaison directe de l'hydrogène et du chlore.

D'après Dibbits et Babo Müller, la flamme du sulfure de carbone brûlant dans le bioxyde d'azote, montre au spectroscope un spectre continu. Vogel y a observé un spectre primaire du soufre, apparaissant quand on examine la base de la flamme, et seulement au moment où l'on insuffle le bioxyde d'azote. (*Deuts. chem. Gesells.* 1875, p. 96.)

La température théorique de combustion du mélange de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote est évaluée à 7500° environ (voir : Berthelot, *Sur les combustions opérées par le bioxyde d'azote; Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 551).

MM. Delachanal et Mermet ont construit pour les usages photographiques une lampe à sulfure de carbone et bioxyde d'azote fournissant une flamme continue. L'appareil se compose d'un ballon à deux tubulures, de 500 centimètres cubes, renfermant des éponges, du coke ou de la pierre ponce imbibés de sulfure de carbone; par l'une des tubulures arrive le bioxyde d'azote, par l'autre sort le mélange éclairant qui est emmené, à travers un tube de verre large rempli de fils de fer fins et très serrés, formant une sorte de toile métallique destinée à empêcher la rétrogradation de la flamme et l'explosion du mélange gazeux contenu dans le ballon. (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIII, p. 521; *Comptes rendus*, LXXIX, p. 1078.)

Dans la lampe de M. Sell (*Deuts. chem. Gesells.*, t. VII, p. 1522), les deux corps ne sont en contact qu'au moment de la combustion. Le sulfure est contenu dans une boule de verre refroidie par une autre boule pleine d'eau qui l'entoure ; la vapeur combustible monte par une mèche dans un bec d'Argand, à la partie centrale duquel s'engage un tube muni d'un robinet donnant accès au bioxyde d'azote : la flamme peut être aisément réglée.

7. *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène libre est sans action sur le sulfure de carbone, à la température ordinaire. Si l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge de l'hydrogène chargé de vapeur de sulfure de carbone, il se forme un peu d'hydrogène sulfuré, sans dépôt de charbon (voir page 192); le même mélange d'hydrogène et de vapeur de sulfure de carbone dirigé sur de la mousse de platine chauffée se décompose en hydrogène sulfuré et charbon. (Cossa, *Deuts. chem. Gesells.*, 1868, p. 117.)

L'hydrogène naissant, tel qu'il est fourni par l'amalgame de sodium, détermine la formation d'un *sulfure de carbone et d'hydrogène* C^2HS^3 (Guignet, Lœwig et Hermann, Lœw). D'après M. A. Girard, l'hydrogénation du sulfure de carbone par le zinc et l'acide chlorhydrique donne naissance au composé $(C^2H^2S^2)^3$, ou trisulfométhylène (voir page 192).

L'acide iodhydrique, au rouge naissant, hydrogène le sulfure de carbone et le change en gaz des marais. Il se forme du carbone à l'aspect métallique, de l'iode, du soufre, de l'hydrogène, et du gaz des marais accompagné sans doute d'un peu d'éthylène (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. LIII, p. 69). Un autre

procédé très élégant de formation synthétique du gaz des marais, consiste à hydrogéner le sulfure de carbone par l'hydrogène sulfuré en présence du cuivre (grillé, puis réduit) chauffé au rouge sombre :

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 16Cu = C^2H^4 + 8Cu^2S.$$

Il se forme en même temps une proportion sensible de gaz oléfiant et de naphtaline. Dans cette réaction, le cuivre peut être remplacé par le fer, et l'hydrogène sulfuré par de l'hydrogène phosphoré ou même de la vapeur d'eau. La proportion d'éthylène formé est plus considérable lorsqu'on fait agir sur le fer un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone. Ces belles expériences de M. Berthelot conduisent donc à une méthode nouvelle de synthèse du gaz des marais et du gaz oléfiant, depuis les éléments, et par suite à la synthèse des nombreux carbures et composés oxygénés qui dérivent régulièrement de ces gaz. (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LIII, p. 118.)

La transformation du sulfure de carbone en gaz des marais peut être aussi effectuée au moyen de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. Un mélange des deux corps chauffé à 120° — 140° en tubes scellés fournit de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré et du formène :

$$C^2S^4 + 8H = C^2H^4 + 4HS.$$

On observe en outre, dans ces circonstances, la production d'un dépôt rouge auquel Baeyer a attribué la formule PI (*Ann. der. Phys. und Chem.*, t. CLV, p. 266). D'après Jahn (*Deuts. chem. Gesells.*, t. XIII, p. 127), ces cristaux rouges seraient plutôt une combinaison de biiodure de phosphore et de sulfure de carbone : ils sont décomposés par l'eau avec formation d'hydrogène sulfuré, d'acide hypophosphoreux, d'acide iodhydrique et d'un composé blanc complexe $C^5S^7P^5H^5O^{12}$.

En chauffant du sulfure de carbone avec de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, en tubes scellés, M. Drechsel dit n'avoir pas observé de réaction à 140°; à 150° il a obtenu une masse cristalline brune renfermant de l'iodhydrate de triméthylphosphine et emprisonnant des cristaux rouges. La réaction est sans doute la suivante :

$$6CS^2 + 4PH^4I = (C^2H^3)^3P.HI + 6HS + 3PS^2I.$$

(*Journ. f. prack. Chem.* (2), t. X, p. 180; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIII, p. 109).

L'hydrogène arsénié, saturé de vapeur de sulfure de carbone et chauffé dans une cloche courbe, se décompose en donnant un peu de sulfure d'arsenic et d'hydrogène sulfuré, sans dépôt notable de carbone; il semble se former aussi un peu de gaz des marais. Le gaz chlorhydrique est sans action sensible ; le gaz ammoniac, même en présence du cuivre, ne fournit point de carbures gazeux.

L'hydrogénation du sulfure de carbone par le zinc et l'eau, à 275°, fournit de l'hydrogène et du gaz des marais en faible proportion. Le cuivre et l'eau n'agissent pas sensiblement à 250°. Le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium, à 275°, détruisent complètement le sulfure avec formation d'acide carbonique, d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré et d'une trace de gaz carboné. Avec l'iodure de potassium et l'eau, on n'a que de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique (Berthelot).

8. *Action du chlore et des divers métalloïdes.* — L'action du chlore varie selon les conditions dans lesquelles on se place.

Le mélange gazeux des deux corps secs, passant à travers un tube chauffé au rouge, produit du chlorure de soufre et du perchlorure de carbone : on peut facilement caractériser ces deux corps après les avoir séparés par des distillations fractionnées. (Kolbe, *Ann. der Chem. Pharm.*, t. LIV, p. 148; XLV, p. 41). A froid, l'action est différente : du sulfure de carbone étant mis en contact pendant longtemps avec du chlore, on voit peu à peu disparaître la couleur verte du gaz, et le sulfure se transformer en un liquide rouge, qui, contient du *chlorosulfure de carbone* $C^2S^2Cl^2$ (Kolbe). D'après Rathke, ce corps ne se formerait qu'en petite quantité, et le produit principal serait encore le perchlorure de carbone. L'action du chlore sec sur le sulfure de carbone en présence d'une petite quantité d'iode, peut donner naissance à un composé plus riche en chlore $C^2S^2Cl^4$ (Rathke).

Avec le chlore humide, ou avec l'eau régale, un nouveau composé se forme, le *chlorure trichlorométhylsulfureux*, ou *sulfite de tétrachlorure de carbone*, présentant la composition $C^2Cl^4S^2O^4$, et résultant, si l'on veut, de la combinaison du tétrachlorure de carbone avec l'acide sulfureux provenant de la décomposition du chlorure de soufre par l'eau (Kolbe).

En présence d'un chlorure métallique, capable de fixer une nouvelle dose de chlore, comme le trichlorure d'antimoine, la chloruration du sulfure de carbone est singulièrement facilitée, et engendre du perchlorure de carbone et du perchlorure de soufre. Il est probable que, dans ces conditions, le trichlorure d'antimoine fixe deux atomes de chlore et que le pentachlorure est incessamment ramené à l'état de trichlorure, en sorte que le chlore agit ici comme à l'état naissant. L'influence de l'iode sur la chloruration doit s'expliquer de même par la formation du trichlorure qui régénère constamment le protochlorure.

Le trichlorure d'iode, d'après Weber, fournit, avec le sulfure de carbone, du perchlorure de carbone, du chlorure de soufre, et une combinaison cristallisée de trichlorure d'iode et de chlorure de soufre. D'après Hannay (*Chem. News*, t. XXVIII, p. 254), la réaction du sulfure de carbone sur le trichlorure d'iode devrait être représentée par l'équation suivante :

$$8CS^2 + 6ICl^3 = 2C^2Cl^4 + 2C^2S^2Cl^2 + 6S^2Cl + 3I^2.$$

M. Berthelot, en traitant le sulfure de carbone par le chlore ou par le perchlorure d'antimoine, a observé la formation du chlorure de Julin et du sesquichlorure de carbone, accompagnant le tétrachlorure. Avec le perchlorure d'antimoine, les produits secondaires sont moins abondants (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 145. — Pour l'action du perchlorure d'antimoine, voyez aussi page 205.)

Le perchlorure de phosphore peut aussi céder du chlore au sulfure de carbone : la réaction a lieu à 200° en tubes scellés, et donne du tétrachlorure de carbone et du sulfochlorure de phosphore :

$$C^2S^4 + 2PCl^5 = C^2Cl^4 + 2PS^2Cl^3.$$

Selon Rathke, il ne se produit point, dans cette réaction, de sulfochlorure de carbone, contrairement à l'opinion de Carius. (*Zeitschr. f. Chem.* 1870, p. 57; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 424.)

Enfin, le chlore en présence du perchlorure de molybdène agit sur le sulfure de carbone en le transformant en perchlorure de carbone et protochlorure de soufre. (Aronheim, *Deuts. chem. Gesells.*, 1876, p. 1785) :

$$2CS^2 + 5Cl^2 = C^2Cl^4 + 2S^2Cl.$$

9. *Action du brome.* — Le brome et le sulfure de carbone ne réagissent pas immédiatement, même à haute température, comme l'ont constaté Kolbe et, après lui, Bolas et Groves (*Chem. Soc.* (2), t. VIII p. 161). Ainsi on peut chauffer du sulfure de carbone et du brome à 150°-180°, sans déterminer la combinaison. Il en est de même quand les deux corps traversent en vapeurs un tube chauffé au rouge.

En laissant en contact pendant quelques mois du brome et du sulfure de carbone, M. Berthelot a obtenu le sulfoxybromure de carbone. (*Ann. de chim. et phys.* (3), t. LIII, p. 145 (voir p. 234).

MM. Hell et Urech, en abandonnant quelques jours un mélange de brome et de sulfure de carbone à la température ordinaire, et en distillant lentement au bain-marie, ont séparé un sulfobromure $C^4S^6Br^6$. (V. p. 234).

Mais l'action du brome, comme celle du chlore, est considérablement facilitée par la présence d'une faible quantité de bromure d'iode, ou de bromure d'antimoine : il se forme alors nettement du tétrabromure de carbone (Bolas et Groves, *Journ. of the Chem. Soc.* (2), t. VIII, p. 161; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIV, p. 225). Un mélange contenant 1 p. de sulfure de carbone, 7 de brome, 3 d'iode, a fourni en tétrabromure, après trois semaines de contact, à l'obscurité, 35 pour 100 du poids du sulfure de carbone. La réaction est limitée (voir p.).

D'autres bromures métalliques, tels que ceux de zinc, de platine, d'or, de cadmium, de bismuth, d'arsenic, peuvent également faciliter l'action du brome sur le sulfure de carbone : mais le plus efficace est le bromure d'iode, ou simplement l'iode.

La plupart des autres métalloïdes sont sans action, au moins dans les conditions ordinaires, sur le sulfure de carbone : nous avons vu que certains s'y dissolvent, tels que le soufre, le phosphore, l'iode. A haute température, il peut y avoir mise en liberté de charbon : c'est ce qui arrive, par exemple, avec l'arsenic.

10. *Action des métaux.* — Les métaux facilement sulfurables sont attaqués à chaud par le sulfure de carbone avec production de charbon et de sulfures, ou de sous-sulfures. Le cuivre, à 250°, donne une masse noire renfermant du sulfure de cuivre et du charbon, et retenant 20 pour 100 de soufre en excès. Le fer réduit agit à 250°-270° ; le produit de la réaction, traité par l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse un résidu floconneux contenant 35 pour 100 de soufre et 15 pour 100 de fer. (Merz et Weith. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. V, p. 241.)

11. *Action de l'eau.* — Le sulfure de carbone se combine à l'eau et forme des hydrates solides. L'un de ces corps, signalé par M. Berthelot, renferme 10 parties d'eau pour 27 parties de sulfure (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI. p. 490). M. Duclaux a étudié un autre hydrate, produit par l'évaporation rapide du sulfure de carbone à l'air humide. Cet hydrate se décompose à — 3°, avec sé-

paration de sulfure de carbone et de glace. Pour en faire l'analyse, on recueille dans un flacon taré une certaine quantité de la matière, on la pèse ; puis, lorsqu'elle s'est décomposée et séparée en deux couches, on y ajoute du chlorure de calcium ; on pèse de nouveau, et enfin on fait évaporer le sulfure en portant le flacon à une température de + 60° environ. La perte de poids fait connaître la proportion de sulfure de carbone. Les analyses de M. Duclaux assignent à cet hydrate la formule $2CS^2 + HO$. C'est une substance blanche, cristalline, qui brûle avec facilité en laissant un résidu d'eau. (*Bull. de la Soc. chim.*, VIII, p. 258.)

On réalise immédiatement la formation d'hydrates de ce genre, en immergeant dans un verre contenant un peu de sulfure de carbone la partie inférieure d'une bandelette de papier à filtre. Le liquide monte par capillarité dans le papier et s'évapore rapidement à l'air humide. On voit alors se former au peu au-dessus du niveau du liquide de petites efflorescences cristallines, semblables à du givre.

A propos des hydrates de sulfure de carbone, rappelons les expériences de Wartha sur le sulfure de carbone solide (?), expériences qui ont soulevé diverses discussions.

D'après Wartha (*Deuts. chem. Gesells.*, III, 80), lorsqu'on fait passer un courant rapide d'air *sec* dans du sulfure de carbone *pur* (purifié par l'amalgame de sodium), le liquide commence à cristalliser, même avant que le thermomètre ait atteint la température de 0°. Au bout de peu de temps cette température descend à — 17° ou — 18° ; la formation de matière solide augmente ; il peut s'en produire assez pour déterminer l'obstruction du tube amenant l'air. Quand tout le liquide a disparu, le thermomètre plongé dans la masse reste stationnaire à — 12°.

La même substance peut s'obtenir en évaporant rapidement un mélange de sulfure de carbone et d'éther dans le vide de la machine Carré.

C'est ce corps que Wartha considère comme le sulfure de carbone solide : il constitue une masse blanche, mamelonnée, conservant son état solide pendant quelque temps à la température ordinaire, doué d'une odeur particulière, moins inflammable que le sulfure liquide. On peut utiliser l'expérience ci-dessus décrite pour obtenir assez aisément de la glace à basse température : il suffit pour cela d'ajouter un peu d'eau au bisulfure sur lequel on dirige un courant d'air ; la température descend environ à — 13°.

Ballo (*Deuts. chem. Gesells.*, t. IV, p. 118) considère le corps décrit par Wartha, non comme le sulfure solidifié, mais comme un hydrate, formé grâce à la présence d'une certaine dose d'humidité dans l'air insufflé pour produire l'évaporation. Il dit n'avoir point obtenu la neige indiquée, en employant un courant d'air absolument sec. D'autre part, l'analyse de la matière blanche, préparée comme il a été dit, a montré qu'elle contenait des proportions variables d'eau : parmi ces analyses faites selon la méthode indiquée par Duclaux, les unes ont indiqué l'existence, dans le produit, de 19,14 pour 100 d'eau, ce qui conduit à peu près à la formule $C^2S^4.H^2O^2$; dans d'autres on a trouvé 27 pour 100 ; ce sont les proportions de l'hydrate signalé par M. Berthelot.

Rappelons que des composés du même genre peuvent être obtenus avec beaucoup d'autres liquides volatils, par exemple, avec l'éther, le chloroforme, l'éther iodhydrique.

La solidification du sulfure de carbone n'est donc point encore un fait démontré.

Nous avons dit plus haut que la solution de sulfure de carbone dans l'eau s'altère assez rapidement et finit par renfermer des doses notables d'hydrogène sulfuré.

L'eau réagit encore lorsqu'on la chauffe sous pression avec du sulfure de carbone. M. Schlagdenhauffen (*Journ. de pharm.* (3), t. XXIX, p. 401) a obtenu, à 150°, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré; il a observé à la surface du liquide des houppes cristallines qui n'ont point été analysées, et qui disparaissaient, lorsque l'on ouvrait le tube pour laisser échapper les gaz. Avec le même mélange M. Schutzemberger a préparé des cristaux qui paraissent formés par une combinaison peu stable de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré. Des cristaux analogues se produiraient également lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré sec et chargé de vapeur de sulfure de carbone à travers un tube refroidi à —25° (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXV, p. 146). Ces produits ont été jusqu'ici peu étudiés.

En faisant passer sur du fer chauffé au rouge de la vapeur de sulfure de carbone mêlée de vapeur d'eau, on produit une petite quantité de gaz des marais et de l'hydrogène. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (3), LIII, p. 127.)

12. *Action des alcalis, des oxydes, etc.* — Le sulfure de carbone en présence des alcalis donne des sels, les sulfocarbonates : telle est, par exemple, l'action de la potasse, qui forme une solution brune contenant un mélange de carbonate et de sulfocarbonate :

$$3CS^2 + 3KO = CO^2KO + (CS^2KS)^2.$$

On reviendra ailleurs sur les sels de l'acide sulfocarbonique.

La potasse alcoolique agit de manière différente; il se forme du xanthate de potasse (éthyl-oxysulfocarbonate) :

$$2CS^2 + C^4H^5KO^2 = C^6H^5KO^2S^4.$$

Avec l'ammoniaque aqueuse on obtient du sulfocarbonate et du sulfocyanate, sans carbonate :

$$4CS^2 + 4\,AzH^3 = 2CS^2AzH^4S + C^2AzS^2AzH^4.$$

Avec l'ammoniaque alcoolique, on produit en même temps du sulfocarbamate d'ammoniaque, résultant de l'union directe de l'ammoniaque et du bisulfure :

$$CS^2 + AzH^3 = AzH^3CS^2.$$

Au rouge le sulfure de carbone et le gaz ammoniac donnent de l'hydrogène sulfuré et du sulfocyanate (Zeise).

Le sulfure de carbone réagit sur l'amidure de sodium avec le concours d'une douce chaleur; il se produit du sulfocyanate d'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré :

$$2CS^2 + AzH^2Na = C^2AzNaS^2 + 2\,HS.$$

Une fois commencée, la réaction peut devenir assez violente et la masse prend feu quelquefois. Il se forme simultanément de l'ammoniaque et du sulfure de so-

dium, résultant sans doute d'une action secondaire de l'hydrogène sulfuré sur l'excès d'amidure de sodium. (Beilstein et Geuther, *Ann. d. Chem. und Pharm.*, CVIII, p. 88 : *Rép. de Chim. pure*, 1859, p. 163.)

M. Fremy a obtenu divers sulfures cristallisés en faisant agir la vapeur de sulfure de carbone sur certains oxydes chauffés à très haute température. On peut ainsi préparer le sulfure de magnésium par la réaction de la magnésie sur le sulfure de carbone. D'autres oxydes ne subissent cette transformation qu'à la condition d'être additionnés de charbon : c'est ainsi qu'on peut produire le sulfure d'aluminium, en faisant passer la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange d'alumine et de charbon. Avec l'acide borique et le charbon, avec la silice gélatineuse et le charbon on obtient le sulfure de bore ou le sulfure de silicium. (*Comptes rendus*, t. XXXV, p. 27.)

La baryte peut fournir du sulfure de baryum plus ou moins pur, lorsqu'on la chauffe très fortement dans un courant de vapeur de sulfure de carbone. Un procédé de préparation des sulfures alcalino-terreux, recommandé par Schöne (*Ann. de Poggendorff*, t. CXII, p. 193) consiste à attaquer les carbonates chauffés au rouge vif, par le sulfure de carbone dans un courant d'acide carbonique. D'après M. Sabatier, les sulfures ainsi préparés sont toujours mélangés de polysulfures.

En agitant du sulfure de carbone avec un lait de chaux, ou avec les hydrates de baryum et de magnésium, on obtient des combinaisons cristallisées, telles que $CaCS^3 + 2CaOHO + 6HO$ (Walter *Chem,. News*, XXX, p. 28). Ces combinaisons sont des aiguilles jaunes, insolubles dans le sulfure de carbone et l'alcool, un peu solubles dans l'eau. L'hydrate de zinc ne réagit pas.

Sestini décrit à ce sujet des composés qui paraissent différents de ceux obtenus par Walter. Suivant cet auteur, le sulfure de carbone en présence des hydrates alcalino-terreux donnerait d'abord des sulfures, qui se changent ensuite en sulfocarbonates ; ceux-ci à leur tour s'unissent aux hydrates terreux en déposant des cristaux rouges ou jaunes : la composition du produit calcique peut être représentée par la formule

$$CaS^3C^2 + 3CaHO^2 + 7HO.$$

Pour obtenir ce composé, on expose à la lumière un mélange d'hydrate de chaux, de sulfure de carbone et d'eau; le liquide devient, au bout de quelques heures, d'une belle teinte jaune rouge et laisse ensuite déposer des cristaux orangés. La même réaction a lieu beaucoup plus vite lorsqu'on chauffe le sulfure de carbone avec un lait de chaux vers 50° : le liquide filtré à chaud ne donne pas de cristaux par le refroidissement, mais le composé se forme lorsqu'on ajoute de l'hydrate de chaux à la solution filtrée et refroidie.

M. Schlagdenhauffen (*Journ. de Pharm.* (5), XXIX, 401) a fait un grand nombre d'expériences sur les réactions des divers sels au contact du sulfure de carbone, en tubes scellés. Les dissolutions de sulfate de cadmium, de chlorure de cuivre, de bichlorure de mercure, de nitrate de plomb, fournissent vers 200-250° des précipités de sulfures : l'acide du sel est mis en liberté. Les sels à acides organiques, formiates, acétates, butyrates, valérianates de plomb ou de cuivre, sont également décomposés.

Les sels secs peuvent aussi, mais plus difficilement, être changés en sulfures. Les oxydes de plomb, de mercure, d'antimoine, tenus en suspension dans l'eau ou même à l'état sec, sont attaqués à 200°. L'acide arsénieux et l'acide arsénique, fournissent du trisulfure et du pentasulfure d'arsenic.

Le chromate et le bichromate de potasse, chauffés dans les mêmes conditions, donnent un précipité d'oxyde de chrome et de soufre : il se produit vraisemblablement les deux réactions successives :

$$CS^2 + 2HO = CO^2 + 2HS.$$
$$2(CrO^3.KO) + 3HS = Cr^2O^3 + 2KO + 3HO + 3S.$$

L'acide chromique libre est plus difficilement réduit.

Le permanganate de potasse oxyde le sulfure de carbone, avec formation d'acides carbonique et sulfurique.

Muller (*Pogg. Ann.*, CXXVII, p. 404) a étudié l'action de divers sels sur le sulfure de carbone au rouge. D'après cet auteur, le chromate de potasse chauffé dans la vapeur de sulfure devient incandescent et produit du trisulfure de potassium, du sesquichlorure de chrome et divers gaz :

$$2CrO^4K + 5CS^2 = 2KS^3 + Cr^2S^3 + 4CO + CO^2 + SO^2.$$

Avec le chromate d'ammoniaque on obtient une masse noire ou grise, insoluble, contenant aussi du sesquisulfure de chrome.

L'antimoniate de potasse se change en sulfoantimonite, selon la réaction :

$$2SbO^6K + 5CS^2 = 2SbS^4K + 3CO^2 + 2CO + 2SO^2.$$

L'antimoniate d'ammoniaque donne du polysulfure d'ammonium et du sulfure d'antimoine. Le manganate de potasse produit de l'acide carbonique, du trisulfure de potassium et du sulfure de manganèse :

$$MnO^4K + 2CS^2 = KS^3 + MnS + 2CO^2 ;$$

même réaction avec le manganate de baryte. Le pyrophosphate de soude se change en métaphosphate et monosulfure de sodium ; il se dépose du soufre et de l'oxyde de carbone se dégage :

$$PO^7Na^2 + CS^2 = PO^6Na + NaS + CO + S.$$

Le métaphosphate de sodium n'est point altéré ; le métaphosphate de potasse, à une température élevée, fournit un sulfure de phosphore.

Le sulfate de potasse au rouge est transformé par le sulfure de carbone en un polysulfure anhydre, rouge, dont la composition n'est pas très bien définie (KS^5 d'après Berzélius, K^2S^7 d'après Schöne). (Sabatier, *Ann. de chim. et de physiq.* (5), t. XXII, p. 56.) Avec le sulfate de soude, le produit obtenu est voisin de K^2S^5.

Le sulfure de carbone se combine aux sulfures alcalins en donnant des sulfocarbonates. Ainsi :

$$CS^2 + KS = CS^2.KS.$$
$$CS^2 + KS.HS = HS + CS^2.KS.$$

Il joue donc vis-à-vis des sulfures le rôle de l'acide carbonique vis-à-vis des oxydes.

D'après Gélis, le bisulfure de sodium, NaS^2, se combine directement au sulfure de carbone, avec formation d'un sel soluble, NaS^2CS^2. Le même sel se produit, en même temps qu'un dépôt de soufre, avec le trisulfure de sodium.

13. L'acide sulfurique anhydre décompose le sulfure de carbone en produisant du soufre, de l'oxysulfure de carbone et de l'acide sulfureux :

$$CS^2 + SO^3 = S + SO^2 + COS.$$

(Armstrong.)

L'acide chlorosulfurique, S^2O^6HCl, produit à 100° une décomposition du même genre :

$$2CS^2 + S^2O^6.HCl = 2SO^2 + 2COS + HCl + S^2.$$

(Dewar et Cranston.)

14. *Réactions avec les composés organiques.* — Un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et d'alcool fournit, en passant sur du cuivre chauffé au rouge, de l'oxysulfure de carbone, de l'hydrure d'éthylène, et divers produits pyrogénés :

$$2CS^2 + C^4H^6O^2 + Cu^2 = 2COS + 2CuS + C^4H^6.$$

(Carnelley, *Chem. Soc.* 1875, p. 523.)

L'oxamide chauffée à 180-200° en tubes scellés avec le sulfure de carbone forme du sulfocyanate d'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et de l'oxysulfure de carbone :

$$C^4H^4Az^2O^4 + 2CS^2 = C^2AzS^2.AzH^4 + 2COS + 2CO.$$

(Ladenburg, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. V, p. 478.)

La réaction est un peu plus complexe avec l'acétamide : il se produit, outre les corps précédents, un gaz non absorbable par le chlorure cuivreux : si l'on ajoute de l'alcool, on trouve en même temps du mercaptan et du bisulfure d'éthyle.

L'urée décompose le sulfure de carbone à 110° avec production de sulfocyanate d'ammoniaque et d'oxysulfure de carbone :

$$C^2H^4.Az^2O^2 + 2CS^2 = C^2AzS^2.AzH^4 + 2COS.$$

(Ladenburg.)

Le sulfure de carbone chauffé en tubes scellés avec une solution alcoolique de nitrobenzine additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque la transforme en aniline (Schlagdenhauffen) :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 3CS^2 + 6HO = C^{12}H^7Az + 4HO + 6S + 3CO^2.$$

L'acide nitrobenzoïque et l'acide picrique sont également réduits avec formation d'acides amidés. La nitronaphtaline fournit de la naphtylamine.

Divers alcalis organiques, l'éthylamine, l'aniline, la naphtylamine, mêlés de vapeurs de sulfure de carbone, se détruisent en traversant un tube chauffé au rouge, avec production de charbon, d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfocyanique.

Le sulfure de carbone se combine énergiquement à la triéthylphosphine. Lors-

qu'on mélange les deux corps purs, la réaction a lieu avec explosion ; si l'on a soin de diluer la triéthylphosphine dans de l'éther anhydre, on obtient des paillettes cramoisies, rappelant l'aspect de l'acide chromique ; c'est une combinaison répondant à la formule $(C^4H^5)^3.P+C^2S^4$. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool ; il est fusible à 95°, volatil faiblement à la température ordinaire, fortement à 100°. C'est une base faible, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et peut entrer en combinaison avec les chlorures d'or et de platine,

La triméthylphosphine se comporte de même ; la triéthylarsine, la triéthylstilbine, produisent des réactions analogues.

La triéthylphosphine peut être considérée comme un réactif fort sensible du sulfure de carbone, et inversement. (Hoffmann, *Rép. de Chim. pure*, 1859, p. 116.) On a pu, par exemple, à l'aide de ce réactif, reconnaître la présence du sulfure de carbone dans les huiles de moutarde (*sinapis juncea*, *sinapis nigra*). Il suffit de chauffer les matières au bain-marie dans un courant d'acide carbonique sec, et de faire passer les vapeurs dans une solution de triéthylphosphine.

En ajoutant de l'amylamine à une solution éthérée de sulfure de carbone, Hoffmann a observé la formation d'un corps cristallisé :

$$2C^{10}H^{13}Az+2CS^2=C^{22}H^{26}Az^2S^4.$$

Ce corps est décomposé, par l'acide chlorhydrique, en acide amylsulfocarbonique. (*Rép. de Chim. pure*, 1859, p. 513.)

Le sulfure de carbone se combine aussi avec la triméthylamine, à basse température ; le composé obtenu répond à la formule :

$$(C^2H^3)^3Az.C^2S^4.$$

On le prépare en beaux cristaux en saturant partiellement de triméthylamine un mélange de sulfure de carbone et d'alcool, et évaporant. C'est un corps fusible vers 125°, soluble dans l'alcool étendu, peu soluble dans l'alcool concentré, l'éther, la benzinc ; il se dissocie facilement même aux températures ordinaires : il s'unit aux acides étendus, et est décomposé par les acides concentrés. (Bleunard, *Comptes rendus*, LXXXVII, p. 1040.)

Frankland, en faisant réagir le sulfure de carbone sur le zinc-éthyle, a préparé des composés sulfurés doués des propriétés des mercaptans. Grabowski (*Ann. der Chem. Pharm.*, CXXXVIII, p. 165) a repris l'étude de ces produits. Le mélange des deux corps donne lieu à une réaction énergique que l'on peut représenter par la formule

$$2CS^2+(C^4H^5Zn)^2=C^{10}H^{10}S^2+2ZnS.$$

En chauffant en tubes scellés, on obtient une masse brune d'où l'on peut isoler par distillation une substance bouillant entre 130° et 150°, présentant la formule $C^{10}H^{10}S^2$. Ce *sulfure d'amylène* se combine avec le bichlorure de mercure, en donnant le composé $C^{10}H^{10}S^2,2HgCl$.

ANALYSE.

Composition. — Pour déterminer la composition du sulfure de carbone, on dose successivement le soufre et le carbone.

On peut doser le carbone à l'état d'acide carbonique, en faisant passer la vapeur de sulfure sur du chromate de plomb chauffé au rouge : il se produit du sulfate de plomb et de l'acide carbonique qu'on pèse dans un tube à boules contenant une solution de potasse. D'autre part, on dose le soufre en oxydant le sulfure par un mélange de carbonate de soude et d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de mercure, chauffé vers le rouge : on reprend le tout par l'eau ; l'acide sulfurique combiné à la soude est pesé à l'état de sulfate de baryte. On établit ainsi que le sulfure de carbone répond à la formule CS^2. Il est donc formé de 1 volume de vapeur de soufre et de 1/2 volume de vapeur de carbone.

La densité de vapeur du sulfure de carbone permet de vérifier sa composition. Si, en effet, on ajoute à la densité de vapeur du soufre 2,22, la demi-densité admise pour la vapeur de carbone, 0,41, on obtient la densité de vapeur trouvée pour le sulfure de carbone, soit 2,63.

Analyse. — Les caractères principaux auxquels on peut reconnaître le sulfure de carbone sont les suivants. Il est doué d'une odeur spéciale, tombe au fond de l'eau sans s'y dissoudre notablement; il est très réfringent, combustible avec une flamme bleue qui produit de l'acide sulfureux ou un dépôt de soufre : il dissout l'iode en prenant une teinte violette; il est très soluble dans l'alcool. Avec la triéthylphosphine, en solution éthérée, il fournit un précipité rouge caractéristique. La potasse aqueuse l'absorbe assez lentement : avec la potasse alcoolique, il se change en xanthate de potasse (voir ces diverses réactions).

Sestini (*Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 253) utilise, pour reconnaître le sulfure de carbone, la réaction de ce corps sur les bases, principalement l'eau de chaux : 1^{cc} ou $0^{cc},5$ de sulfure, mis dans un petit ballon avec 10^{cc} d'eau et 5^{cc} d'eau de chaux, produisent, lorsqu'on porte le tout à $+ 50^0$, une coloration rouge, et un dépôt de prismes orangés (voir page 180).

Une réaction plus sensible est la suivante : Des traces de sulfure de carbone chauffées à 50^0 avec de la potasse donnent un abondant précipité de sulfure de plomb lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acétate de plomb. La réaction est très nette, par exemple, avec 10^{cc} de solution aqueuse de sulfure; elle est encore visible avec 10^{cc} d'une solution dix fois plus étendue que la précédente; on peut donc ainsi déceler la présence du sulfure de carbone dans un liquide qui n'en contient que $\frac{1}{10000}$.

On obtient cette réaction immédiatement en versant le liquide dans une solution bouillante de nitrate de plomb additionnée de potasse.

La présence du sulfure de carbone dans le gaz de l'éclairage peut être constatée en faisant passer le gaz, préalablement débarrassé d'hydrogène sulfuré, sur du cuivre chauffé au rouge. S'il y a du sulfure, le cuivre devient irisé à la surface;

dissous dans l'acide nitrique étendu, ce cuivre fournit un précipité par le chlorure de baryum. (A. Vogel, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. VI, p. 253.)

Le sulfure de carbone ayant une tension de vapeur considérable, on peut avoir souvent à le manier sous l'état gazeux, mélangé à d'autres gaz.

Nous verrons plus loin comment on peut le distinguer de l'oxysulfure de carbone (voyez p. 201). Si l'on a un mélange d'acide carbonique et de vapeur de sulfure de carbone, l'action de la potasse déterminera une absorption complète ou presque complète, le sulfure prenant l'état liquide à mesure que la potasse fait disparaître le gaz carbonique qui le maintenait à l'état de vapeur ; mais si, une fois l'absorption faite, on introduit un volume connu d'air ou d'un gaz inerte, ce volume augmentera immédiatement, le sulfure de carbone pouvant de nouveau se réduire en vapeur. Avec un véritable gaz, tel que l'oxysulfure de carbone, cette augmentation de volume ne pourrait évidemment se produire. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVI, p. 470.)

Dosage. — Les procédés de dosage du sulfure de carbone varient beaucoup selon les cas; tantôt on aura recours aux procédés ordinaires de dosage du soufre et du charbon, tantôt à des procédés particuliers, comme dans le cas des sulfocarbonates.

Le sulfure de carbone gazeux peut brûler dans l'eudiomètre en présence de l'oxygène; mais ce caractère est peu pratique, au point de vue quantitatif, la combustion fournissant toujours une dose variable et assez forte d'acide sulfurique anhydre.

La transformation du sulfure de carbone en acide xanthique ou en xanthate de potasse peut servir de caractère qualitatif et quantitatif : on reconnaît le xanthate soluble aux précipités qu'il fournit avec les solutions métalliques, notamment avec les sels de cuivre. E. A. Grete (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVII, p. 473; *Chem. News*, t. XXXVI, p. 156) propose d'utiliser cette réaction pour le dosage du sulfure de carbone. On peut en effet titrer le xanthate formé, au moyen d'une solution titrée de sulfate de cuivre : le précipité de xanthate de cuivre se dépose facilement, et l'on reconnaît sans peine la fin de la précipitation. On doit éviter la présence d'un excès d'alcali. Comme le xanthate de potasse contient un excès de potasse, on le sature par de la crème de tartre, ou mieux par du bicarbonate de soude. La solution cuivrique au 1/20 s'obtient en dissolvant dans l'eau 3^{gr},168 de sulfate de cuivre, en y ajoutant du sel de Seignette et du carbonate de soude jusqu'à redissolution du précipité, et en complétant un litre. (Voyez aussi, sur le même sujet, Macagno, *Gazz. chim. ital.*, t. X, p. 485.)

Cette réaction peut servir par exemple à doser le sulfure de carbone dans le gaz de l'éclairage.

Inversement le xanthate de potasse a pu être employé au dosage des sels de cuivre.

Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates. — Pour doser le sulfure de carbone dans les sulfocarbonates, opération qui présente aujourd'hui dans l'industrie une certaine importance, divers procédés ont été proposés. On a d'abord essayé de convertir le sulfocarbonate en sulfocyanure par le sulfhydrate d'ammo-

niaque; une autre méthode consiste à décomposer le sel par l'acide oxalique et à recueillir le sulfure de carbone dans l'alcool; ce procédé présentait quelques incertitudes, qui disparaissent lorsqu'on remplace l'alcool par une huile fixe. Voici le mode opératoire recommandé par MM. Delachanal et Mermet :

On mélange le sulfocarbonate alcalin avec un sel de plomb, de manière à obtenir un précipité rouge de sulfocarbonate de plomb, susceptible de se dédoubler à l'ébullition en sulfure de plomb et sulfure de carbone. Dans un ballon de 500^{cc}, on place 10 grammes de matière; on y ajoute 150^{cc} d'eau, et l'on y verse 150^{cc} d'une solution d'acétate de plomb au 1/10, puis 10^{cc} d'acide acétique à 8°. Le ballon est joint à deux flacons laveurs de Cloëz que leur forme permet de chauffer; l'un contient de l'acide sulfurique concentré, l'autre de l'huile d'olive; ce dernier est taré. On chauffe graduellement le sulfocarbonate de plomb, et l'on élève la température de l'acide sulfurique jusque vers 120°. De l'air, de la vapeur d'eau, et du sulfure de carbone se dégagent; l'eau se condense dans l'acide sulfurique et le sulfure de carbone se dissout dans l'huile; au bout de peu de temps, le sulfure de carbone est à peu près complètement chassé, et la vapeur d'eau seule se condense dans l'acide sulfurique : on prolonge encore l'ébullition pendant 8 ou 10 minutes : puis on éteint le feu, et on fait passer lentement et pendant quelques secondes un courant d'air pour achever de balayer les vapeurs de sulfure; enfin on pèse de nouveau le flacon d'huile, dont l'augmentation de poids donne immédiatement la proportion de sulfure contenue dans la matière essayée. Ce procédé qui, pour les usages industriels, donne des résultats très-suffisants et exacts à 1/2 pour 100 près, peut être rendu plus précis en prenant plus de précautions pour l'absorption de la vapeur d'eau, et en recueillant le sulfure de carbone dans une dissolution de potasse. (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIV, p. 127.)

MM. Finot et Bertrand dosent le sulfure de carbone dans les sulfocarbonates par perte de poids : leur procédé est fondé sur la décomposition du sulfocarbonate de zinc, qui a lieu lentement à froid et assez vite vers 50 ou 60°. 10 grammes de matière sont introduits dans un ballon léger, et additionnés de 25 à 30 grammes d'eau, et de 10^{cc} d'une solution concentrée de sulfate de zinc. Le ballon porte un bouchon muni de deux trous; dans l'un est ajusté un tube à ponce sulfurique, dans l'autre un petit tube fermé par un caoutchouc et une pince; tout l'appareil étant taré, on agite de manière à bien mélanger les liquides, ce qui détermine la production du sulfocarbonate de zinc; on chauffe alors légèrement : le sulfocarbonate se détruit et le sulfure de carbone se dégage; l'opération est terminée quand la masse est devenue entièrement blanche; enfin, on balaye l'appareil par un courant d'air sec, et l'on pèse de nouveau. D'autres sulfocarbonates métalliques (cuivre, mercure) seraient décomposés dans les mêmes circonstances. (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. IX, p. 142.)

Une autre méthode est fondée sur la décomposition des sulfocarbonates par l'acide arsénieux, à chaud. Le sulfure de carbone qui se dégage est recueilli et mesuré en volume. (David et Rommier, *Comptes rendus*, LXXXI, p. 156.)

MM. A. Gélis et Thommeret-Gélis ont imaginé un appareil dans lequel on dose le sulfure de carbone des sulfocarbonates, en utilisant la réaction du bisulfite de soude ou de potasse. L'instrument se compose de deux parties; d'abord un flacon de verre, de 80^{cc} environ, qu'on remplit d'une solution de bisulfite de soude, à 35°

Baumé. Le col de ce flacon porte une garniture de métal munie d'un pas de vis. Au-dessus de cette partie de l'appareil peut se visser un second vase formé d'une boule surmontée d'un tube fermé en haut et gradué : on y verse 50 grammes du sulfocarbonate à essayer. On l'ajuste alors sur la première portion de l'appareil, les deux liquides étant isolés par un robinet. On ouvre enfin ce robinet, les deux liquides se mélangent, la réaction s'établit; on la modère ou on l'active en plongeant le système dans l'eau froide ou dans l'eau chaude. Le sulfure plus léger se rassemble dans le tube gradué où l'on en lit le volume ; il n'y a qu'à multiplier ce nombre par la densité, et à doubler, pour obtenir immédiatement en centièmes la dose de sulfure contenue dans le produit. (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 967.)

PROPRIÉTÉS TOXIQUES.

Le sulfure de carbone jouit de propriétés toxiques assez marquées. Mêlé d'une dose d'air considérable, il peut être respiré sans inconvénient pendant assez longtemps : toutefois, à la longue, les ouvriers qui manient constamment ce liquide, finissent par subir son influence ; les accidents observés sont de natures diverses : maux de tête, vertiges, vomissements, anorexie, affaiblissement de la vue et de l'ouïe, paralysies ; on attribue aussi au sulfure de carbone la propriété d'affaiblir les fonctions génitales, de diminuer les forces musculaires, et de déterminer des troubles marqués de l'intelligence.

Lorsque la proportion de vapeur contenue dans l'air atteint des doses plus considérables, 1/20, par exemple, l'inhalation est promptement suivie de mort (Cloëz, *Comptes rendus*, LXIII, p. 185) : les oiseaux paraissent être atteints plus rapidement que les mammifères, et les reptiles plus lentement. M. Cloëz propose d'utiliser le sulfure de carbone pour détruire certains animaux nuisibles, tels que les rats.

Les propriétés toxiques du sulfure de carbone sont aujourd'hui l'objet d'une application fort importante : je veux parler de la destruction du phylloxera : c'est surtout à l'état de combinaison, sous la forme de sulfocarbonate de potasse, que l'on utilise le sulfure de carbone. Ce n'est pas ici le lieu de décrire les innombrables travaux que cette question a soulevés. Nous renvoyons le lecteur aux mémoires qui ont été publiés à ce sujet dans les *Comptes rendus*, et à l'important article sur le *Phylloxera et les sulfocarbonates*, inséré aux *Annales de physique et de chimie* [(5), t. VII, p. 5], par M. Dumas. Rappelons que le sulfure de carbone avait été déjà employé par Doyère pour préserver les grains des ravages des insectes (2 grammes de bisulfure pour 100 kilos de grains). Il agit aussi sur les larves et les œufs. Les naturalistes en faisaient usage pour détruire les insectes, et les pelletiers s'en servaient pour préserver les fourrures. Les premières applications du sulfure de carbone à la viticulture ont été faites par M. Monestier et par M. Thenard : ces essais ont montré que ce liquide est un poison d'une efficacité incontestable : ainsi, d'après les expériences de M. Dumas, les mouches ordinaires périssent en 30 secondes dans un mélange de 9 d'air et 1 de vapeur de sulfure; en 1 minute avec 24 d'air et 1 de sulfure, en 2 minutes et demie avec 33 d'air et 1 de sulfure; en 7 ou 8 minutes avec 75 d'air et 1 de sulfure; en une

demi-heure avec 114 d'air et 1 de sulfure ; en cinq quarts d'heure avec 254 d'air et 1 de sulfure. Mais c'est aussi un poison pour les végétaux et pour la vigne en particulier ; de là, la nécessité de modérer cette action ; l'emploi des sulfocarbonates alcalins se trouvait donc indiqué et présentait de grands avantages ; ce sel en effet contient le sulfure de carbone emmagasiné sous forme solide, est ininflammable, d'un transport facile, et peut régénérer lentement au contact de l'acide carbonique de l'air, la vapeur toxique qu'il contient. On sait le parti que les viticulteurs ont tiré de cet agent : toutefois le sulfure de carbone a été souvent aussi employé à l'état libre.

On a cherché, pour les applications à la viticulture, à rendre le sulfure de carbone d'un maniement plus facile en l'emprisonnant dans une masse solide. Ce résultat peut s'obtenir de diverses manières : ainsi l'on sait que les huiles siccatives, traitées par le chlorure de soufre, se changent en une masse solide, transparente et élastique ; on peut, à cette matière, ajouter au moment du mélange, des quantités considérables de sulfure de carbone et obtenir des produits solides renfermant jusqu'à 70 pour 100 de CS^2. L'huile qui fournit les meilleurs résultats est l'huile de lin. La substance préparée de cette façon ne perd que lentement son sulfure de carbone, et est peu inflammable. (Mercier, *Comptes rendus*, LXXXIV, p. 916.)

M. Cassius emploie pour le même but la gélatine ; 100 grammes de cette substance sont dissous dans 1000 grammes d'eau, et l'on y incorpore à la température de 15 à 20°, en agitant vivement, de 25 à 75 pour 100 de sulfure de carbone ; puis on laisse refroidir ; la masse solide est conservée sous l'eau pour empêcher l'évaporation ; exposée à l'air, elle dégage son sulfure de carbone avec une rapidité plus ou moins grande, selon la proportion de sulfure fixé.

M. J. Lafaurie (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 964) a proposé de faire une émulsion de sulfure de carbone avec une solution d'algues (*mousse du Japon, singlass*) : l'eau à 90° peut dissoudre environ 4 pour 100 de cette matière ; on laisse tomber la température vers 35 ou 40°, et on émulsionne intimement le sulfure de carbone : on obtient ainsi une masse solide à laquelle on peut incorporer jusqu'à 80 pour 100 de sulfure. L'évaporation du liquide à l'air est très lente.

APPLICATIONS.

Le sulfure de carbone a reçu de nombreux usages industriels : nous rappellerons brièvement qu'on s'en sert pour l'extraction des corps gras et des huiles essentielles, pour séparer le posphore rouge du phosphore blanc qu'il renferme. Ses propriétés dissolvantes ont encore été utilisées pour la préparation des alcaloïdes, l'extraction des parfums des fleurs, et le traitement de certains grès bitumineux et même pour l'extraction du soufre (manufacture de Swoszowice) (Winkler, *Dingl. Polyt. J.*, t. CCXXVIII, p. 366 ; *ibid.*, 232, p. 86). Il est employé sur une grande échelle dans la vulcanisation du caoutchouc. Nous avons dit quelques mots de ses propriétés toxiques et de son emploi comme insecticide, dans la viticulture. Il a été quelquefois préconisé en médecine, pour produire des anesthésies locales (Simpson, *Mon. scient.*, 1866, p. 272). Enfin il peut avantageusement remplacer le soufre pour

l'extinction des feux de cheminée, grâce à l'acide sulfureux qu'il dégage par sa combustion.

AUTRES COMBINAISONS SULFURÉES DU CARBONE

MONOSULFURE DE CARBONE

Il est probable qu'il existe un monosulfure de carbone, CS, analogue à l'oxyde de carbone : d'après la volatilité considérable du bisulfure, il est permis de supposer que ce monosulfure est un corps gazeux ; mais il ne paraît pas avoir été obtenu jusqu'ici d'une manière certaine[1].

D'après Baudrimont (*Comptes rendus*, XLIV, p. 1000), on préparerait ce monosulfure par divers procédés :

1° En décomposant la vapeur du bisulfure par l'éponge de platine ou la pierre ponce au rouge ; on obtiendrait ainsi un dépôt de soufre et un corps gazeux, CS ; 2° Il s'en formerait encore pendant la préparation habituelle du bisulfure ; 3° par la décompositiou au rouge des vapeurs du bisulfure en présence du noir de fumée, du charbon de bois, du noir animal ; 4° par la décomposition au rouge du bisulfure en présence de l'hydrogène ; 5° par la décomposition du sulfure d'antimoine par un excès de charbon ; 6° par la réaction de l'oxyde de carbone au rouge sur l'hydrogène sulfuré ; 7° par la réaction de l'éthylène sur l'acide sulfureux et sur le chlorure de soufre.

M. Baudrimont recommande le premier de ces procédés comme donnant le gaz dans un état assez pur : il le purifie en le faisant passer dans des solutions d'acétate de plomb et de chlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique ; il le dessèche, puis le recueille sur le mercure. Les propriétés seraient les suivantes : Gaz incolore, d'une odeur éthérée et non désagréable, rappelant celle du bisulfure, soluble avec décomposition dans son volume d'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther ; plus dense que l'acide carbonique, combustible avec flamme bleue et production d'acide sulfureux et d'acide carbonique ; lentement décomposé par l'acétate de plomb, rapidement par les solutions alcalines ; donnant avec l'eau de chaux du sulfure de calcium et de l'oxyde de carbone, réaction qui établit la composition du gaz ; enfin il est décomposé au rouge par l'éponge de platine, par la vapeur d'eau, par l'hydrogène, par le cuivre, et à la lumière solaire par le chlore.

Ces expériences ont été contredites, en France, par M. Berthelot, et, en Angleterre, par M. Playfair.

M. Playfair (*Chem. Soc. Quarterly Journ.*, XIII, p. 248 ; *Rép. de chim. pure*, **1861**,

1. En distillant un mélange de sulfure de potassium (obtenu par la calcination du carbonate de potasse avec le soufre), et de charbon de bois pulvérisé, Scheele dit avoir obtenu un gaz particulier, rappelant par son odeur l'hydrogène sulfuré, insoluble dans l'eau, inflammable avec production d'acide carbonique et sulfureux, décomposable par le chlore qui en précipite du soufre. (Traité de chimie de Berzélius.)

p. 214), a essayé les procédés de préparation ci-dessus mentionnés : d'après lui, le gaz obtenu par la décomposition au rouge du bisulfure en présence de la pierre ponce n'est autre qu'un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'azote, avec des vapeurs de bisulfure de carbone; il n'a pas observé dans le tube de dépôt de soufre : il attribue la production de ces gaz à l'air et à l'humidité condensés par la pierre ponce, et pense que le gaz dont l'analyse eudiométrique a fourni à M. Baudrimont des volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique, était formé d'un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et de bisulfure en vapeur.

Monosulfure solide $(CS)^n$. On connaît d'une manière plus certaine un monosulfure solide, probablement un polymère de CS. M. Sidot a obtenu ce corps en exposant le bisulfure de carbone à la lumière solaire; il se produit ainsi, au bout d'un temps très long, un précipité marron, peu abondant, adhérent au verre. On distille le reste du liquide, on détache le dépôt avec de l'eau, et on le lave avec du bisulfure de carbone pour éliminer le soufre libre; on sèche ensuite à 150° dans un courant d'hydrogène. (Sidot, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 32.)

D'après Sergius Kern (*Chem. News*, t. XXXIII, p. 253; *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, p. 166), on obtiendrait un mélange de sulfure de fer et de monosulfure de carbone, en laissant pendant quelques semaines des fragments de fil de fer pur en contact avec du sulfure de carbone. Le liquide finit par disparaître en laissant pour résidu une masse brun rouge, dont on sépare le sulfure de fer par des lavages à l'acide chlorhydrique :

$$CS^2 + Fe = FeS + CS.$$

Thomson (*Chem. News*, XXIV, p. 34) a observé, dans les eaux ammoniacales de la fabrication du gaz, une substance rouge, qui pourrait bien être le monosulfure $(CS)^n$.

Voici, d'après M. Sidot, les propriétés du monosulfure de carbone : C'est une poudre marron, insipide et inodore, de densité 1,66; le soufre et le carbone y sont unis à équivalents égaux. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine et la benzine, un peu soluble à chaud dans le sulfure de carbone et dans l'éther. L'acide nitrique monohydraté l'enflamme; l'acide ordinaire le dissout à l'ébullition avec formation d'un liquide rouge; les acides chlorhydrique et sulfurique paraissent sans action. La potasse en solution concentrée et chaude le dissout; mais si l'on sature par un acide le liquide brun ainsi formé, le monosulfure se précipite de nouveau.

La chaleur le détruit, à 200°; il se produit du soufre et du charbon, et aussi un peu de bisulfure : chauffé avec un excès de soufre, le monosulfure reproduit le bisulfure.

SULFURE DE CARBONE C^2S^5.

Ce corps a été obtenu par Lœw (*Zeitschr. f. Chem.* (2), I, p. 722; II, 173; 14,623), en faisant digérer à une douce chaleur, avec de l'ammoniaque concentrée, le sulfure de carbone et d'hydrogène C^2S^5H récemment précipité; il se produit un

liquide rouge dans lequel on fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce que le liquide filtré devienne incolore. Le sesquisulfure C^2S^3 se précipite : il contient un peu de soufre libre, qu'on enlève avec du sulfite de soude ; on le lave à l'eau chaude, puis à l'alcool, et on sèche.

Il se forme aussi, d'après Lœw, lorsqu'on expose au soleil, pendant longtemps, du sulfure de carbone en présence d'une petite quantité d'eau : la substance ainsi obtenue n'est-elle pas le monosulfure de Sidot?

Le sesquisulfure constitue une poudre amorphe brune, inodore, insoluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. A 200°, il se décompose en carbone et hydrogène ; il se dissout sans altération dans la potasse ; l'ammoniaque ne l'altère pas. Oxydé par l'acide nitrique, il fournit un acide, dont le sel de baryte est soluble, dont les sels de plomb et d'argent sont peu solubles, et dont la composition est peut-être $C^4H^2S^4O^4$, correspondant à l'acide oxalique.

SULFURE C^5S^2.

L. Raab (*Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 41) obtient par l'action du sodium sur le bisulfure de carbone une substance répondant à la composition C^5S^2. Après quelques jours de contact avec le bisulfure, le métal se recouvre d'un enduit solide qu'on détache de manière à renouveler les surfaces. Cette combinaison sodée est déliquescente et donne, dans l'eau et dans l'alcool, une solution rouge. Lorsqu'on traite cette solution par le chlore ou par un acide, il se forme un précipité jaunâtre, puis rouge brun, et il se produit en même temps quelque peu d'une combinaison hydrogénée, à odeur désagréable.

Le composé solide a donné à l'analyse 47.73 de carbone et 52.27 de soufre, la formule C^5S^2 exigeant 48.83 et 51.62. Il commence à fondre vers 135°, et laisse par refroidissement une masse amorphe et résineuse, très foncée et translucide sur les bords qui paraissent rouges ; il se décompose à 150°, en répandant des vapeurs jaunes d'une odeur fétide. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool et l'éther. Les alcalis caustiques, l'ammoniaque, la baryte, le cyanure de potassium, les sulfites alcalins, le dissolvent aisément. L'acide nitrique, l'eau régale forment également une solution jaune qui précipite en blanc par le chlorure de baryum

---

COMBINAISONS DU SOUFRE, DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

Il existe en outre des composés renfermant de l'hydrogène uni au soufre et au carbone.

Lorsqu'on fait passer lentement un courant d'hydrogène saturé de vapeur de bisulfure de carbone à travers un tube chauffé au rouge, on constate la production d'hydrogène sulfuré en notable quantité ; mais on ne voit apparaître aucun dépôt de charbon : il se produit une certaine dose de composé $(C^2S^2H^2)^n$ (voir ci-dessous), qui se condense dans les parties froides du tube, mais en proportion insuffisante pour expliquer la disparition du carbone complémentaire du soufre enlevé à l'état d'hydrogène sulfuré. Cette réaction, qui demande à être étudiée de nouveau, doit donc être accompagnée de la mise en liberté d'un carbure d'hydrogène (formène?), ou peut-être du monosulfure de carbone gazeux. (Schutzemberger, *Chimie générale*, t. II, p. 538.)

TRISULFOMÉTHYLÈNE.

L'hydrogène naissant agit sur le sulfure de carbone, avec formation d'un composé solide, étudié par M. Girard (*Comptes rendus*, t. XLIII, p. 396). La réaction est la suivante :

$$2CS^2 + H^4 = H^2S^2 + C^2S^2H^2.$$

Voici comment on procède : L'hydrogène naissant est produit par la dissolution du zinc dans l'acide chlorhydrique : on place dans une fiole à fond plat du zinc grenaillé et on verse du sulfure de carbone sur une épaisseur de 1 centimètre, de manière à laisser émerger quelque peu la surface du métal ; on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu. Il se dégage de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré et des vapeurs de bisulfure, et il se développe une odeur alliacée forte et pénétrante. On agite fréquemment, sans laisser la température s'élever : après huit jours, le liquide acide devient laiteux et il se dépose une poudre blanche. On distille l'excès de sulfure de carbone ; il reste un liquide trouble, qui par le refroidissement dépose des aiguilles de trisulfométhylène : on lave à l'eau pour éliminer le chlorure de zinc, et on laisse sécher. En ajoutant quelques gouttes d'éther anhydre, la masse solide se sépare en deux parties : l'une reste solide et cristallisée, l'autre se dissout dans l'éther sous forme d'une huile à odeur fétide.

La matière solide présente à l'analyse la composition CHS. Ses propriétés sont les suivantes : à 150° elle se volatilise en belles aiguilles ; à 200° elle jaunit et se décompose en produisant divers liquides à odeur forte ; elle possède elle-même une odeur assez désagréable. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'huile de naphte, plus soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone : la benzine est son meilleur dissolvant. Les cristaux obtenus par l'évaporation de ces solutions sont identiques à ceux qu'on prépare par sublimation ; ils constituent des prismes droits à base carrée avec des modifications sur les angles des bases.

Cette substance est sans action sur les couleurs végétales ; la potasse alcoolique, la dissout faiblement ; l'acide chlorhydrique la dissout en quantité notable, l'acide sulfurique concentré la décompose à chaud avec précipité de soufre ; l'acide nitrique l'attaque vivement à chaud.

SULFURE DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE C^2HS^5.

L'hydrogénation du sulfure de carbone par l'amalgame de sodium, a été étudiée par Guignet, puis par Löwig et Herman, puis par Lœw. D'après Guignet (*Bull. de la Soc. chim.*, t. II, p. III), le sulfure de carbone mis en contact pendant quelques jours avec un amalgame faible, transforme le métal en sulfure. En reprenant par l'eau on obtient une solution rouge, dont on précipite des flocons jaunes par l'action d'un acide.

O. Lœw (*Zeitschr.*, N. série, t. I, p. 722; t. II, p. 173; *Chem. News*, t. XIII, p. 229; *Bull. de la Soc. chim.*, t. VI, p. 442) procède de la manière suivante. La solution rouge obtenue comme il a été dit plus haut, est filtrée, et soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré destiné à détruire une combinaison mercurielle. On ajoute ensuite au liquide de l'acide chlorhydrique étendu qui précipite des flocons rouges, on lave à l'eau froide et l'on fait cristalliser ces flocons dans le sulfure de carbone, qui les laisse déposer sous forme d'une poudre violette brillante, répondant à la formule C^2HS^5.

Ce sulfure de carbone et d'hydrogène s'obtiendrait encore, d'après le même auteur (*Zeitschr.*, t. III, p. 20; *Bull. de la Soc. chim.*, t. VIII, p. 90) en faisant bouillir pendant longtemps à 150°, au réfrigérant ascendant, un mélange de persulfure de phosphore et d'acide acétique. Le résidu de la distillation, lavé avec de l'eau et avec une lessive de soude étendue, puis dissous dans le sulfure de carbone en vase clos à 120°, fournit, après évaporation du dissolvant, le composé C^2HS^5. La partie insoluble dans CS^2 aurait la composition C^4S, serait soluble en rouge dans l'acide sulfurique, et attaquable par l'acide nitrique.

Le composé C^2HS^5 est fusible vers 100° : si l'on élève plus haut la température, il se détruit. Il se dissout dans le sulfure de carbone, en donnant un liquide rouge; il est également soluble dans les sulfures alcalins : il est peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Ce corps paraît jouer le rôle d'un véritable acide : si en effet on double la formule, on voit que $C^4H^2S^6$ correspond à $C^4H^2O^6$, c'est-à-dire à l'acide glyoxylique. Il donne en effet des sels. Le sel de baryte s'obtient en faisant bouillir une solution de baryte en présence du composé C^2HS^5. Le sel de sodium a été obtenu, en même temps que du sulfure de sodium, par la réaction du sodium sur le sulfure de carbone, en tubes scellés, vers 140-150°. Les divers métaux lourds donnent des précipités de couleur foncée. Le sel de cuivre est brun : il se produit lorsqu'on laisse digérer pendant quelques heures au soleil du sulfure de carbone et du cuivre, en présence de l'eau.

ACIDE SULFOCARBONIQUE.

L'acide sulfocarbonique est à peine connu. On a donné quelquefois ce nom au sulfure de carbone lui-même : c'est le composé $CS^3.H$ ou $C^2S^6H^2$ qui est le véritable acide sulfocarbonique, analogue à l'acide carbonique CO^3H, ou $C^2O^6H^2$ inconnu.

L'acide sulfocarbonique se présente sous la forme d'un liquide huileux, rouge

brun, insoluble, se formant quand on traite les sulfocarbonates alcalins par l'acide chlorhydrique, puis, immédiatement après, par l'eau :

$$2CS^3K + 2HCl = 2KCl + C^2S^6H^2.$$

Il se décompose facilement en hydrogène sulfuré et sulfure de carbone.

(Pour les sulfocarbonates métalliques, voir le métal correspondant.)

OXYSULFURE DE CARBONE

Formule........	$COS = 2$ vol.
Équivalent.......	30
Densité.........	2,10
Poids du litre....	2,69

---

1. L'oxysulfure de carbone, quelquefois appelé *sulfure de carbonyle*, a été découvert par M. C. de Than en 1867 (*Ann. der Chem. und Pharm.*, suppl. 1867, p. 236; *Bull. de la Soc. chim.*, t. IX, p. 216 ; *Ann. de chim. et de phys.* (4), XV, p. 459).

2. *État naturel.* — M. de Than pense que ce gaz existe dans la nature, à l'état dissous dans certaines eaux minérales (Harkany, Hongrie ; source sulfureuse froide de Parad). Il se rencontrerait aussi dans les gaz de quelques émanations volcaniques.

3. *Préparation et modes de formation.* — Ce gaz se produit dans un grand nombre de circonstances. La réaction généralement employée pour l'obtenir dans les laboratoires repose sur la décomposition de l'acide sulfocyanique en présence de l'eau :

$$C^2AzHS^2 + H^2O^2 = 2COS + AzH^3.$$

Cette décomposition est, comme on le voit, analogue au dédoublement de l'acide cyanique par l'eau :

$$C^2AzHO^2 + H^2O^2 = 2CO^2 + AzH^3.$$

On procède de la manière suivante : Du sulfocyanure de potassium pulvérisé est introduit par fractions successives dans un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'eau (5 vol. SO^4H et 4 vol. d'eau). On cesse d'ajouter le sulfocyanure quand la masse devient pâteuse : le dégagement s'effectue en général de lui-même; on l'active, s'il y a lieu, en chauffant doucement, ou on le modère en refroidissant le ballon. En même temps que l'oxysulfure de carbone, il se dégage de notables quantités de vapeurs d'acide formique, d'acide cyanhydrique, et surtout de sulfure de carbone[1]. La purification est assez difficile. Un premier tube en U contenant de

1. Nous avons observé, pendant une préparation de ce gaz, une explosion très violente dont la cause est restée inexplicable. J. O.

l'oxyde de mercure déposé sur des tampons de coton humide, arrête les vapeurs d'acides formique et cyanhydrique. Pour éliminer le sulfure de carbone, M. Than a proposé l'emploi du caoutchouc non vulcanisé coupé en petits morceaux ; ce procédé est souvent insuffisant. D'après Hoffmann (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 119), la triéthylphosphine, qui forme avec le sulfure de carbone une combinaison solide, permet d'arrêter plus complètement les vapeurs de ce corps. Ce réactif, qui doit être employé en solution alcoolique ou éthérée, a l'inconvénient d'introduire de nouvelles impuretés dans le gaz. M. Ilosvay, qui a étudié d'une manière approfondie la préparation et les propriétés physiques de l'oxysulfure de carbone, a trouvé que le meilleur moyen d'élimination du sulfure de carbone, consiste à faire passer le gaz sur une longue colonne de charbon de bois calciné ; on vérifie que l'absorption du sulfure est totale, en constatant que le gaz ne dépose aucun liquide dans un flacon vide placé sur le trajet et refroidi à — 20° (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 294 ; *Koslem. Vegyt. labor.* III, 1881, octobre (Budapest). On achève la purification en séchant sur du chlorure de calcium et on recueille sur le mercure.

4. L'oxysulfure de carbone se produit encore en abondance par l'action directe de l'oxyde de carbone sur la vapeur de soufre : ainsi préparé, il est mêlé d'oxyde de carbone en excès, dont on ne peut facilement le séparer ; la présence de cet oxyde de carbone s'explique par une réaction inverse, l'oxysulfure étant facilement décomposable par la chaleur. (Than, *loc. cit.* ; Chevrier, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 138.)

On l'obtient, mélangé d'acide sulfureux, en faisant réagir, à 100°, l'acide sulfurique anhydre sur le sulfure de carbone :

$$CS^2 + 3SO^3 = COS + 4SO^2.$$

(Armstrong, *Deuts. Chem. Gesells.* 1869, p. 712.)

D'après Cossa (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XI, p. 712), l'acide carbonique fournirait aussi de l'oxysulfure en réagissant sur le soufre bouillant (?) :

$$2CO^2 + 3S = 2COS + SO^2.$$

L'acide chlorosulfurique S^2O^6,HCl, chauffé à 100°, en tubes scellés, avec du sulfure de carbone, produit de l'oxysulfure de carbone, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux et du soufre :

$$S^2O^6HCl + 2CS^2 = 2COS + HCl + 2SO^2 + S^2.$$

Le soufre se dépose dans les tubes à l'état cristallin, l'acide sulfureux s'y condense à l'état liquide ; et il se dégage, à l'ouverture des tubes, un mélange des trois gaz SO^2 ; HCl ; COS, dont on sépare le dernier en recueillant le tout sur l'eau. (Dewar et Cranston, *Chem. News*, XX, p. 174.)

M. Ladenburg obtient l'oxysulfure de carbone en chauffant à 110° en tubes scellés, du sulfure de carbone et de l'urée :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2CS^2 = C^2AzHS^2AzH^3 + 2COS.$$

L'oxamide, vers 180°-200°, produit avec le sulfure de carbone une réaction analogue :

$$C^4H^4Az^2O^4 + 2CS^2 = C^2AzHS^2AzH^3 + 2COS + 2CO.$$

Une réaction du même genre a lieu, d'une manière moins nette, avec l'acétamide.

La décomposition de l'acide cyanique par l'hydrogène sulfuré doit fournir de l'oxysulfure de carbone ; en effet, l'on a :

$$C^2AzHO^2 + H^2S^2 = 2COS + AzH^3.$$

Cette expérience n'a pas été réalisée avec l'acide cyanique, mais bien avec l'éther cyanique : au contact de l'hydrogène sulfuré ce corps se dédouble avec dégagement de chaleur et mise en liberté d'oxysulfure mêlé d'hydrogène sulfuré, qu'on sépare au moyen de l'acétate de plomb.

L'acide thiacétique, chauffé vers 300°, produit un mélange d'hydrogène sulfuré et d'oxysulfure de carbone. (Ladenburg ; *Deuts. Chem. Gesells.*, t. I, p. 273 ; t. II, p. 53 ; 271.)

F. Salomon (*Journ. f. prackt. Chem.* (2), t. V, p. 476 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVIII, p. 228) obtient l'oxysulfure de carbone pur en décomposant par l'acide chlorhydrique étendu l'éthylsulfocarbonate de potasse :

$$C^6H^5KS^2O^4 + HCl = 2\,COS + C^4H^6O^2 + KCl.$$

Pour obtenir le sel $C^6H^5KS^2O^4$, on fait passer dans une solution alcoolique de potasse l'oxysulfure impur préparé par la réaction de l'oxyde de carbone sur la vapeur de soufre au rouge.

Carnelley (*Chem. Soc. J.*, 1875, p. 253) a observé la formation d'oxysulfure de carbone dans la décomposition au rouge d'un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et d'alcool, en présence du cuivre :

$$2CS^2 + C^4H^6O^2 + Cu^2 = 2COS + 2CuS + C^4H^6.$$

Outre l'hydrure d'éthylène, le mélange gazeux contient encore de l'aldéhyde, de l'acétylène, et les carbures gazeux résultant de la décomposition de l'hydrure d'éthylène.

En somme, d'après les quelques exemples que nous venons de citer, on voit que l'oxysulfure de carbone se forme à peu près dans les circonstances où l'on voit apparaître l'acide carbonique par le dédoublement de deux molécules oxygénées, l'une de ces molécules étant, dans le cas de l'oxysulfure, remplacée par le composé sulfuré correspondant.

5. Propriétés physiques. — L'oxysulfure de carbone est un gaz incolore, doué d'une odeur spéciale, rappelant celle du sulfure de carbone, et aussi celle de quelques résines aromatiques : d'après M. de Than, elle serait surtout analogue à celle de certaines eaux sulfureuses naturelles chargées d'acide carbonique.

La densité est 2,1046 (Than) ; le poids du litre est 2gr,69 : la densité théorique est 2,08, correspondant au poids moléculaire $(COS)^2 = (4 \text{ vol.}) = 60^{gr}$. La formule est confirmée par l'analyse eudiométrique.

Solubilité. — L'eau en dissout environ son volume en prenant l'odeur spéciale du gaz : la solution, assez rapidement altérable, présente une saveur sucrée avec un arrière-goût sulfureux. L'oxysulfure de carbone est très soluble dans l'alcool et les carbures liquides (Berthelot).

Liquéfaction. — Comprimé dans l'appareil Cailletet, l'oxysulfure de carbone prend facilement l'état liquide.

Températures.	Pression en atmosphères.
0°	Liquide à 12,5
3°,8	— 15,0
10°,7	— 17,5
12°,0	— 19,6
17°,0	— 21,5
39°,8	— 44,0
41°,2	— 45,0
63°,0	— 59,0
69°,0	— 65,0
74°,6	— 74,0
85°,0	— 80,0

Le point critique est situé vers + 105°.

L'oxysulfure liquide est incolore, très mobile, très réfringent. Détendu brusquement, il se réduit en petits flocons solides qui persistent quelques instants. Si la pression décroît lentement, l'évaporation produite à la surface détermine dans le liquide, par suite de l'abaissement de température, des changements de densité et des fluctuations rapides, qui, en raison du grand pouvoir réfringent, présentent un phénomène des plus brillants.

L'oxysulfure liquide dissout le soufre : il se mêle avec l'alcool et l'éther, mais non avec l'eau ni avec la glycérine (Ilosvay; *loc. cit.*). Par ces diverses propriétés ce gaz tient le milieu entre l'acide carbonique et le sulfure de carbone, auxquels il se rattache par la relation très simple :

$$C^2O^2S^2 = Cs^2 + CO^2.$$

Dilatation. — Le coefficient de dilatation a été déterminé sous pression constante et sous volume constant par les méthodes de Regnault avec quelques modifications de détail; les valeurs moyennes de $1 + 100\,\alpha$ sont les suivantes :

A volume constant.	1.37317
A pression constante.	1.37908

Cette étude confirme ce fait que le coefficient de dilatation est plus grand dans les gaz facilement liquéfiables que dans les gaz autrefois réputés incoercibles (Ilosvay).

6. Propriétés chimiques. — Voici quelques-unes des propriétés chimiques de l'oxysulfure de carbone, signalées par M. Than.

Il possède une réaction faiblement acide, moins énergique que celle de l'acide carbonique.

Il s'enflamme aisément, même au simple contact d'une allumette présentant quelques points en ignition. Mêlé avec une fois et demie son volume d'oxygène, il forme un mélange détonant : la flamme est d'un bleu clair assez brillant.

A la chaleur rouge, il se décompose en soufre et oxyde de carbone : on peut faire l'expérience à l'aide d'un fil de platine plongé dans le gaz et rougi par un courant électrique : des nuages de soufre se précipitent immédiatement, et quand l'expérience est terminée, le volume du gaz n'a point changé.

Le chlore et l'acide nitrique fumant sont sans action à la température ordinaire.

Le mercure l'attaque lentement à la température de l'ébullition et se recouvre d'une couche de sulfure. Un morceau de sodium placé dans l'oxysulfure se recouvre d'une croûte blanche; si l'on chauffe, le métal brûle avec explosion, et laisse un mélange non fusible de sulfure de sodium, de charbon et de carbonate de soude. Divers autres métaux, tels que le cuivre, le fer, l'argent, le décomposent également avec le concours de la chaleur.

Les solutions neutres ou acides des sels de plomb, de cuivre, de cadmium et d'argent ne sont point précipitées par ce gaz; la précipitation a lieu, au contraire, lorsqu'on opère en présence d'un excès d'ammoniaque. L'acétate de plomb basique donne un précipité blanc qui brunit peu à peu.

Le mercure-éthyle agit vivement à la température de son ébullition : il se produit du mercure métallique et un liquide jaunâtre doué d'une odeur alliacée, probablement le thiopropionate d'éthyle (Than).

Action des alcalis. — Les alcalis exercent une action intéressante. Si l'on emploie de la potasse aqueuse, l'absorption n'est pas très rapide, et la réaction est la suivante :

$$COS + 2KO = CO^3K + KS.$$

Avec des morceaux de potasse imbibés d'alcool, l'absorption est très prompte. D'après Bender (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XII, p. 256 ; *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. V, p. 302), on peut isoler de la manière suivante le sel qui prend naissance : la bouillie cristalline obtenue en condensant le gaz dans la potasse alcoolique est exprimée, puis recristallisée dans de l'alcool chauffé d'abord vers 70°, puis brusquement refroidi, de manière à éviter la décomposition qui se produirait pendant un refroidissement lent : les aiguilles blanches qui se précipitent sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et répondent à la formule $C^6H^5KS^2O^4$.

L'action de l'*ammoniaque* a été étudiée par M. Berthelot (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVI, p. 470). A l'état dissous, ce corps agit sur l'oxysulfure beaucoup plus rapidement que sur le sulfure de carbone. L'ammoniaque gazeuse, mise en contact avec l'oxysulfure gazeux, donne immédiatement naissance à une matière solide et cristalline, qui augmente peu à peu, et dont la formation est terminée en peu d'heures. 2 volumes de gaz ammoniac s'unissent ainsi à 1 volume d'oxysulfure :

$$2COS + 2AzH^3 = C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3.$$

Ce dernier corps est un oxysulfocarbamate d'ammoniaque : il présente quelques réactions importantes; on voit en effet que si on lui enlève 2HO, on doit obtenir

du sulfocyanure d'ammonium. Si au contraire on enlève 2HS, on doit reproduire le cyanate d'ammoniaque ou urée :

$$C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3 - H^2O^2 = C^2HAzS^2.AzH^3$$
$$C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3 - H^2S^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

La première de ces transformations peut être aisément réalisée en dissolvant le corps dans l'eau et maintenant la solution à 100° en tube scellé. La seconde se produit plus difficilement, lorsqu'on met en contact la solution de l'oxysulfocarbamate avec du carbonate de plomb. Par simple évaporation à chaud de la solution aqueuse d'oxysulfocarbamate, on obtient une masse cristalline formée surtout d'urée ordinaire, mélangée avec une dose notable d'urée sulfurée, et d'un peu de sulfocyanate d'ammoniaque : ce dernier corps, dérivant, comme on sait, de son isomère, l'urée sulfurée, soumise à l'action de la chaleur. (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1069.)

D'après E. Schmitt (*Deutsche chem. Gesells*, t. X, p. 191; *Bull. de Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 160), lorsqu'une solution concentrée d'ammoniaque, en partie saturée d'oxysulfure, est soumise à l'évaporation, il se produit du sulfure, du carbonate d'ammoniaque et de l'urée. Si la saturation est poussée plus loin, et opérée vers 0°, la solution ne renferme pas de carbonate ni de sulfure, mais seulement l'oxysulfocarbamate $C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3$, qui se dédouble facilement d'une part en urée et hydrogène sulfuré, d'autre part, avec fixation d'eau, en carbonate d'ammoniaque et hydrogène sulfuré; on produit presque exclusivement la première de ces réactions, lorsqu'on additionne d'hydrate ou de carbonate de plomb la solution ammoniacale (saturée à 0°) d'oxysulfure : dans ces conditions le rendement en urée est assez considérable. (Voir aussi : Kretzschmar, *Journ. f. prackt. Chem.*, t. VII, p. 474; *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, p. 510.)

7. *Isomérie.* — M. Kolbe (*J. f. prackt. Chem.*, IV, p. 381) a pensé qu'il devait exister deux oxysulfures de carbones isomères, répondant l'un au symbole (CO)S, l'autre au symbole (CS)O. Les recherches entreprises par Bender (voir plus haut) et par Salomon (*J. f. prackt. Chem.*, t. V, p. 476) sur la combinaison de l'oxysulfure avec la potasse alcoolique contredisent cette hypothèse. M. Kolbe fait en effet remarquer que la formule de cette combinaison peut être représentée par

$$C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} S^2K \\ O^2C^4H^5 \end{array} \right.$$

différente de la substance isomère obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur l'éther xanthique (Debus),

$$C^2S^2 \left\{ \begin{array}{l} O^2K \\ O^2C^4H^5. \end{array} \right.$$

Or, d'après Salomon, ces deux corps sont en réalité identiques : par l'acide chlorhydrique ils fournissent l'un et l'autre de l'oxysulfure, de l'alcool et du chlorure de potassium. Si le sel de Bender renfermait le groupement

$$C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} S^2C^4H^5 \\ O^2K \end{array} \right.$$

il devrait fournir de l'acide carbonique et du mercaptan.

8. *Chaleur de formation.* — M. Berthelot a déterminé la chaleur de formation de l'oxysulfure, en faisant absorber ce gaz par une solution aqueuse de potasse, à l'abri du contact de l'air ; on a vérifié que la réaction produite était bien :

$$COS + 2KO = CO^3K + KS.$$

Les résultats sont les suivants :

C diamant + O + S solide = COS gaz	dégage + $9^{Cal},8$
CO + S solide = COS gaz.	absorbe — $3^{Cal},1$
CO + S gaz = COS gaz	absorbe — $1^{Cal},8$

Ces nombres expliquent la faible stabilité de l'oxysulfure. La transformation

$$2COS = CS^2 + CO^2$$

serait accompagnée d'un dégagement de $+25^{Cal}$ environ.

9. *Analyse.* — Les diverses réactions ci-dessus exposées permettent de reconnaître assez aisément l'oxysulfure de carbone. C'est surtout avec les vapeurs de sulfure de carbone qu'on peut le confondre quelquefois. On emploiera de préférence les caractères suivants :

L'oxysulfure est absorbé par les solutions aqueuses de potasse, beaucoup plus rapidement que le sulfure, mais cependant encore avec une certaine lenteur. La potasse solide humectée d'alcool agit très rapidement sur les deux corps. L'ammoniaque gazeuse forme une combinaison solide avec l'oxysulfure (voir plus haut). Cette réaction est très caractéristique. La triéthylphosphine, en solution éthérée, n'agit point, comme on l'avait cru d'abord, sur l'oxysulfure ; la formation du précipité rouge $C^2S^4.(C^4H^5)^3P$ permet donc de reconnaître d'une manière très sensible, la présence d'une trace de sulfure mélangé à l'oxysulfure. (Hofmann. *Deuts. chem. Gesells.*, 1869, p. 73.)

Les solutions acides d'argent, de cadmium, ne produisent point de précipité : la précipitation a lieu quand on neutralise avec l'ammoniaque.

Les solutions alcalines d'oxysulfure font effervescence avec l'acide sulfurique étendu, et dégagent de l'hydrogène sulfuré. Avec le nitroprussiate de soude, on obtient la coloration violette bien connue.

Par la combustion eudiométrique, l'oxysulfure de carbone fournit de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux ; un volume de gaz exigeant pour brûler complètement un volume et demi d'oxygène.

SÉLÉNIURE DE CARBONE.

Le carbone et le sélénium ne se combinent pas directement, même lorsqu'on fait passer de la vapeur de sélénium sur du charbon chauffé au rouge blanc. Quand on distille un mélange de ferrocyanure de potassium avec un excès de sélénium, il se produit un liquide incolore, dont l'odeur rappelle le sulfure de carbone, et qui a été considéré comme un séléniure de carbone (Berzélius).

Rathke (*Zeitschr. f. Chem.* (2), t. V, p. 722) obtient le séléniure de carbone en faisant passer des vapeurs de tétrachlorure de carbone humide sur du séléniure de phosphore chauffé au rouge sombre. La présence de l'eau détermine la production d'hydrogène sélénié qui, réagissant sur le tétrachlorure, met en liberté du séléniure de carbone et de l'acide chlorhydrique :

$$C^2Cl^4 + 4HSe = 2CSe^2 + 4HCl.$$

Le rendement est très faible, et le produit est loin d'être pur, même lorsqu'on a soin de cohober plusieurs fois le liquide distillé. Il se forme, par une réaction secondaire, du chlorure de sélénium, qu'on détruit en traitant le liquide par l'eau bouillante ; puis, après avoir séché le produit, on distille, et l'on recueille d'abord du tétrachlorure, puis du sesquichlorure de carbone. Le liquide distillé entre 77° et 100° possède une odeur désagréable, et provoque le larmoiement ; il renferme environ 1 à 2 pour 100 de séléniure de carbone.

L'action de la potasse alcoolique sur ce liquide est analogue à celle qu'exerce le même réactif sur le sulfure de carbone ; il se produit un composé cristallin, en aiguilles feutrées jaunes ; c'est le sélénioxanthate de potasse $C^6H^5Se^4C^2K$; ce corps ne s'obtient qu'avec une solution de potasse dans l'alcool absolu. Si l'on emploie au contraire une solution de potasse dans l'alcool ordinaire, il se développe une coloration d'un rouge foncé : en ajoutant de l'eau pour séparer le chlorure de carbone, puis en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, au réfrigérant ascendant, on obtient une masse solide brune imprégnée d'un liquide huileux ; en distillant cette masse, on peut séparer un liquide jaune, d'une odeur très-pénible, et dont l'analyse correspond à l'éther sélénioxanthique $C^6H^5Se^4O^2,C^4H^5$.

COMBINAISONS DU CARBONE

AVEC LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES

Le carbone se combine en diverses proportions avec les éléments halogènes. Les composés qu'il forme ainsi se rattachent de près à la chimie organique; en effet, ils peuvent être considérés comme les dérivés ultimes des substitutions chlorées ou bromées, soit dans des carbures, soit dans des éthers d'hydracides : ainsi le tétrachlorure de carbone C^2Cl^4 dérive du gaz des marais par remplacement de 4 atomes de chlore par 4 atomes d'hydrogène; c'est donc un produit de substitution au même titre que le chloroforme (C^2HCl^3), qui le précède immédiatement dans la série.

Les relations qui unissent ces composés aux produits organiques proprement dits seront développées dans une autre partie de cet ouvrage. Nous exposerons ici les principaux modes de production et les réactions importantes des plus simples de ces composés, laissant de côté certains d'entre eux, tels que la benzine hexachlorée, le perchloropropane, la naphtaline perchlorée, dont l'étude sera mieux placée à côté des carbures dont ils sont les dérivés directs.

On peut prévoir l'existence d'un grand nombre de ces substances, produites par exemple par le remplacement de tous les équivalents d'hydrogène de chaque hydrocarbure par un même nombre d'équivalents de chlore ou de brome. Toutefois la série des chlorures de carbone est loin d'être, quant à présent, aussi nombreuse que celle des carbures.

Les combinaisons du carbone avec le chlore, comparées aux composés chlorés des autres métalloïdes, ont, comme l'a fait remarquer M. Berthelot, une physionomie particulière. En effet, tandis que les chlorures de métalloïdes sont en général des chlorures *acides* que l'eau dissout, attaque et détruit énergiquement, les chlorures de carbone sont au contraire des corps neutres, sans action immédiate vis-à-vis des alcalis ou des acides, à peu près insolubles dans l'eau; ils rappellent en un mot les propriétés des éthers, et quelques-uns peuvent être en effet considérés comme des éthers chlorés. Comparés au sulfure de carbone, ils en diffèrent nettement, en ce que, décomposables comme lui par la chaleur, ils ne peuvent être inversement formés par synthèse directe à partir des éléments. En effet, le charbon ne s'unit pas au chlore par contact immédiat. Du charbon chauffé, introduit dans du chlore humide, peut y brûler avec production d'acides carbonique et chlorhydrique, expé-

rience qui a été autrefois invoquée pour démontrer que le chlore renfermait de l'oxygène. Mais Humphry Davy a fait voir que cette réaction ne pouvait avoir lieu qu'en présence de l'eau, et que du charbon en pleine ignition ne subissait aucun changement dans le chlore sec, à aucune température. Il fit jaillir l'arc électrique entre deux pointes de charbon dans une atmosphère de chlore, sans constater la moindre altération de l'un ou l'autre des éléments.

Les principaux chlorures de carbone sont :

Le protochlorure.	C^4Cl^4
Le sesquichlorure.	C^4Cl^6
Le tétrachlorure.	C^2Cl^4
Le perchloropropane.	C^6Cl^8
La benzine hexachlorée.	$C^{12}Cl^6$
La naphtaline perchlorée.	$C^{20}Cl^8$.

Nous étudierons ici les trois premiers de ces corps[1]; puis nous parlerons de diverses substances renfermant du carbone et du chlore, unis à l'oxygène ou au soufre, telles que l'oxychlorure et les sulfochlorures.

Les combinaisons bromées principales correspondent aux corps chlorés, ce sont :

Le protobromure.	C^4Br^4
Le sesquibromure.	C^4Br^6
Le tétrabromure.	C^2Br^4

Il existe des combinaisons mixtes renfermant à la fois du chlore et du brome, unis au carbone.

L'iode ne forme avec le carbone qu'un composé bien connu, le tétraiodure C^2I^4.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE.

Formule.	C^2Cl^4 = 4 vol.
Équivalent	154
Densité de vapeur.	5,34

(Syn. : anc. *dichlorure de carbone, chlorure de méthyle perchloré, perchlorure de carbone.*)

1. *Modes de production et préparation.* — Ce composé a été découvert par Regnault, qui l'a désigné sous le nom d'*éther méthylchlorhydrique perchloré*, et qui l'a obtenu en faisant agir le chlore sur le chloroforme au soleil :

$$C^2HCl^3 + Cl^2 = HCl + C^2Cl^4.$$

1. Ces composés portent chacun plusieurs noms ; nous tâcherons de leur conserver ici les dénominations les plus usuelles, en faisant remarquer combien notre nomenclature parlée est insuffisante, même dans ces cas relativement simples. Ainsi le protochlorure C^4Cl^4 est souvent appelé dichlorure, le sesquichlorure est désigné sous le nom de trichlorure, etc.; il est facile de voir que ces dénominations sont fort imparfaites, aussi bien que celles que nous avons adoptées.

On chauffe légèrement du chloroforme exposé au soleil, et l'on y fait passer lentement du chlore sec : on distille et on cohobe jusqu'à ce que tout dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé ; enfin on sépare l'excès de chlore avec du mercure, et on purifie le tétrachlorure par rectification.

La réaction du chlore sur l'éthylène fournit une petite quantité de tétrachlorure (Dumas).

Il s'obtient plus facilement par l'action du chlore sur le sulfure de carbone :

$$C^2S^4 + 8Cl = C^2Cl^4 + 2S^2Cl^2.$$

D'après Kolbe, lorsque du chlore mélangé de vapeur de sulfure traverse un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, il se produit du tétrachlorure qu'on purifie par un lavage avec une lessive alcaline ou un lait de chaux, et par distillation. L'excès de sulfure est enlevé au moyen de la potasse. (Kolbe. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLV, p. 41, t. LIV, p. 146.). Geuther (*ibid.*, t. CVII, p. 212) conseille de séparer le sulfure de carbone en dissolvant le mélange dans l'alcool et en y ajoutant de la potasse alcoolique, tant que la coloration augmente, puis de chauffer légèrement de manière à transformer le sulfure en xanthate de potasse, et enfin de traiter par l'eau pour isoler le tétrachlorure, et de le purifier par des lavages convenables.

Le perchlorure d'antimoine agit également sur le bisulfure de carbone,

$$C^2S^4 + 2SbCl^5 = C^2Cl^4 + 2SbCl^3 + S^4.$$

Le rendement est plus satisfaisant lorsqu'on joint l'action du chlore à celle du chlorure d'antimoine, en faisant passer un courant de chlore dans le mélange de chlorure d'antimoine et de sulfure de carbone, ce dernier en grand excès : on isole le tétrachlorure par distillation, et on le purifie par un traitement à la potasse aqueuse étendue, puis à la potasse alcoolique pour éliminer les dernières traces de sulfure de carbone. (Hoffmann, *Chem. Soc. Journ.*, t. XIII, p. 65. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXV, p. 264.) Il peut se former dans cette préparation une combinaison solide de chlorure d'antimoine et de chlorure de soufre : il est donc bon de faire arriver le chlore par un tube un peu gros, qu'on puisse déboucher facilement.

D'après M. Klein, le perchlorure d'antimoine, mélangé à du sulfure de carbone, produit une réaction très vive, qui met en liberté du tétrachlorure de carbone, du trichlorure d'antimoine et du soufre. Les observations de MM. Finot et Bertrand (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 201) ont montré que cette production de trichlorure d'antimoine et de soufre est le résultat de la décomposition par la chaleur du sulfochlorure d'antimoine qui prend d'abord naissance. En effet, en refroidissant le ballon où l'on a fait le mélange de sulfure de carbone et de perchlorure d'antimoine, on voit se former en masse des cristaux présentant les propriétés du sulfochlorure d'antimoine. Puis, en continuant la réaction à l'aide d'une douce chaleur, on obtient finalement du soufre, du trichlorure d'antimoine et du tétrachlorure de carbone. Les deux équations suivantes rendent compte de cette double réaction :

$$2SbCl^5 + 2CS^2 = 2SbCl^3S^2 + C^2Cl^4$$
$$2SbCl^3S^2 = 2SbCl^3 + 2S^2.$$

(Voyez aussi page 176.)

On obtient également le tétrachlorure de carbone avec le sulfure de carbone et le perchlorure de phosphore. La réaction se passe selon l'équation

$$2CS^2 + 2PCl^5 = 2PS^2Cl^3 + C^2Cl^4.$$

D'après Rathke (*Zeitschr. f. Chem.*, t. VI, p. 57), il ne se forme point de chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^2$, ainsi que l'avait annoncé Carius.

MM. Hugo Muller et Crumps préparent le tétrachlorure de carbone en faisant passer un courant de chlore dans un ballon refroidi et contenant une solution d'iode dans le sulfure de carbone; il se forme du chlorure de soufre et du tétrachlorure; on continue le courant de chlore jusqu'à refus ou jusqu'à ce qu'il se dépose des cristaux de chlorure d'iode. On fait ensuite digérer le tout avec du soufre en excès, de manière à ramener le soufre à l'état de protochlorure, puis on sépare le tétrachlorure par distillation fractionnée, on le lave avec un lait de chaux ou avec une lessive alcaline, et on rectifie de nouveau. Une très petite dose d'iode suffit en réalité pour produire la transformation. Dans la pratique, il est bon de proportionner cette dose à la vitesse du courant de chlore, de telle sorte que tout le gaz soit immédiatement absorbé.

En employant du brome au lieu d'iode, on obtient des résultats analogues. (*Chemical News*, 1866, p. 164; *Bull. de la Soc. chim.*, t. VI, p. 444.)

M. Morel recommande le procédé suivant :

A un litre de sulfure de carbone on ajoute 0gr,5 d'iode, et l'on fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que le liquide n'augmente plus de volume. On ajoute alors du soufre, pour ramener le bichlorure de soufre à l'état de protochlorure, et l'on distille au bain-marie, ce qui donne du tétrachlorure de carbone mélangé d'un peu de chlorure de soufre; on agite alors avec de l'eau, pour décomposer le chlorure de soufre; le chlorure de carbone est séparé, puis agité avec une solution alcaline, séché sur du chlorure de calcium et enfin rectifié. Ce procédé diffère du précédent en ce que la distillation est faite avant la décomposition par l'eau du chlorure de soufre, ce qui permet de séparer tout d'abord une grande partie de ce corps. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1460.)

MM. Friedel et Silva ont obtenu le tétrachlorure de carbone en chauffant du chloroforme avec du protochlorure d'iode : la réaction n'est complète que si l'on emploie deux molécules ICl pour une C^2HCl^3. On introduit le mélange dans un tube que l'on scelle à la lampe et que l'on maintient pendant plusieurs jours à 160°-170°, en ayant soin de l'ouvrir de temps à autre pour laisser dégager le gaz chlorhydrique qui prend naissance. Il se dépose de l'iode que l'on enlève avec de la potasse ou du sulfite de soude; en distillant on recueille le tétrachlorure; la réaction est la suivante :

$$C^2HCl^3 + 2ICl = C^2Cl^4 + HCl + I^2;$$

il semble qu'il se forme temporairement un chloroiodure C^2ICl^3 :

$$C^2HCl^3 + ICl = C^2ICl^3 + HCl,$$

puis ce chloroiodure, réagissant sur le chlorure d'iode, donnerait

$$C^2ICl^3 + ICl = C^2Cl^4 + I^2.$$

Cette manière de voir est confirmée par la présence d'une très petite quantité d'une matière iodée passant à la distillation avec les dernières portions de chlorure de carbone. (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 557.)

Le perchlorure d'antimoine agit facilement sur le chloroforme à 100°, en tubes scellés, et donne du trichlorure d'antimoine et du tétrachlorure de carbone :

$$C^2HCl^3 + SbCl^5 = SbCl^3 + HCl = C^2Cl^4.$$

(Lœssner, *Journ. f. prackt. Chem.*, nouv. série, XIII, p. 418.)

2. *Propriétés physiques.* — Le tétrachlorure de carbone est un liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée agréable. Sa densité à 0° est 1,599 (Regnault) ; 1,6298 (Isid. Pierre). Il se solidifie à — 25° (Regnault). Son coefficient de dilatation subit de grandes variations avec la température. Ainsi :

à 0°	ce coefficient a pour valeur	0,001 183 844,
à 40°	. . . .	0,001 321 215,
à 78°,1	. . . .	0,001 571 522.

Les diverses observations sont représentées par la formule

$$1 + \Delta t = 1 + 0{,}001183844592\,t + 0{,}000000898811595\,t^2 + 0{,}00000001351349\,t^3$$

(Isid. Pierre, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 210.)

Il bout à 76°,4 (H = 749^{mm}) ; 78° (Regnault) ; 78°,1 (H = 748^{mm}) (Pierre).

Sa densité de vapeur est 5,24 à 5,33 (calculée 5,34).

D'après Naumann, quand on chauffe ce corps en présence de l'eau, il distille mélangé d'eau à une température inférieure à son point d'ébullition, la température du mélange de vapeurs restant supérieure à celle du liquide. Ainsi le point d'ébullition étant 76°,1, on recueille, pour 100 volumes de tétrachlorure liquide, 6,7 volumes d'eau, le liquide atteignant la température de 65°,7 et les vapeurs 66°,7. (*Deut. chem. Gesells.*, t. X, p. 1819, 2014; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXX, p. 545.)

Le tétrachlorure de carbone est à peu près insoluble dans l'eau ; il se mêle avec l'alcool et l'éther.

Son indice de réfraction pour les rayons rouges est 1.45789.

D'après M. Morel, le tétrachlorure de carbone pourrait être employé avec grand avantage comme anesthésique, et serait supérieur au chloroforme, auquel il ressemble par sa constitution, et dont il rappelle les effets sur la sensibilité générale, et la motricité. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1460.)

3. *Propriétés chimiques. Action de la chaleur.* — En traversant un tube chauffé au rouge, le tétrachlorure subit une destruction plus ou moins profonde ; on obtient du sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, mêlé de protochlorure et d'une petite quantité du corps $C^{12}Cl^6$; il reste en même temps du tétrachlorure inaltéré. (Bassett, *Chem. News*, t. XX, p. 175.)

Action de l'hydrogène. — On a vu que le tétrachlorure de carbone peut se former par substitution directe du chlore à l'hydrogène dans le chloroforme et dans les

produits de substitution du gaz des marais ; la substitution inverse peut également se produire : Regnault l'a réalisée à l'aide de l'amalgame de potassium. On introduit du tétrachlorure et de l'amalgame dans une fiole communiquant d'abord avec deux tubes en U, le premier maintenu à 30° environ, le second plongé dans un mélange réfrigérant; puis avec un appareil à boules plein d'eau, puis avec un tube abducteur pour recueillir les gaz; on chauffe légèrement, le tétrachlorure se décompose en produisant du chlorure de potassium. Dans le premier tube en U se condense principalement du chloroforme C^2HCl^3 ; dans le second, on recueille l'éther méthylchlorhydrique monochloré $C^2H^2Cl^2$; enfin l'eau de l'appareil à boules condense l'éther méthylchlorhydrique, et à l'extrémité du tube abducteur se dégage du gaz des marais.

M. Melsens, par l'action simultanée de l'amalgame de sodium et de l'eau sur le tétrachlorure de carbone, a pu changer ce corps en gaz des marais.

Chauffé au réfrigérant ascendant avec du zinc et de l'acide étendu, le tétrachlorure fournit de l'acide chlorhydrique et du chloroforme qui, à son tour, subit une hydrogénation plus complète et donne un corps moins chloré, probablement le chlorure de méthyle chloré $C^2H^2Cl^2$. (Geuther, *loc. cit.*)

M. Berthelot, en faisant passer de l'hydrogène mêlé de vapeur de tétrachlorure dans un tube chauffé au rouge, a obtenu du gaz des marais et de l'éthylène ; on a d'une part :

$$C^2Cl^4 + 8H = C^2H^4 + 4HCl ;$$

d'autre part, le tétrachlorure se dédoublant donne du protochlorure de carbone :

$$2C^2Cl^4 = C^4Cl^4 + 4Cl.$$

La formation de ce protochlorure sur lequel réagit à son tour l'hydrogène explique la mise en liberté d'éthylène :

$$C^4Cl^4 + 8H = C^4H^4 + 4HCl.$$

(*Annales de chim. et de phys.* (3), t. LI, p. 48.)

D'après Stœdeler, l'action de l'hydrogène libre sur la vapeur de tétrachlorure au rouge fournit du sesquichlorure de carbone :

$$2C^2Cl^4 + H^2 = 2HCl + C^4Cl^6.$$

Il ne se produit ni chloroforme ni éthylène perchloré C^4Cl^4. (Stœdeler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, Suppl., t. VII, p. 168.)

Le tétrachlorure de carbone, chauffé en tubes scellés avec de l'iodure de potassium et de l'eau, se change en gaz des marais, oxyde de carbone, acide carbonique et hydrogène. (Berthelot, *loc. cit.*)

Le tétrachlorure de carbone, laissé pendant quelques mois en contact avec de l'amalgame de sodium, a fourni du chlorure de sodium et une matière charbonneuse noire; le reste du liquide contenait du sesquichlorure de carbone.

Le soufre décompose le tétrachlorure selon l'équation :

$$C^2Cl^4 + 6S = C^2S^2Cl^2 + 2S^2Cl.$$

(Gustavson, *Zeitschr. Chem.*, 1871, p. 418.)

Action des alcalis. — La potasse aqueuse ne décompose pas le tétrachlorure de carbone à la température ordinaire.

La potasse alcoolique agit avec lenteur, en donnant du chlorure et du carbonate de potassium ; à 100° en tubes scellés, il se produit au bout d'une semaine une petite quantité d'éthylène. (Berthelot. *Ann. de phys. et de chim.* (5), t. LIV, p. 87.)

Le tétrachlorure étendu de son volume d'éther, et chauffé avec de l'éthylate de soude sec, donne du chlorure de sodium, et des matières brunes exemptes de chlore, contenant de 60 à 65 pour 100 de carbone, et de 6 à 7 pour 100 d'hydrogène.

L'aniline, à 170°-180°, réagit sur le tétrachlorure avec production de chlorhydrates de tripbénylguanidine, et d'aniline :

$$6(C^{12}H^7Az) + C^2Cl^4 = C^{38}H^{17}Az^3.HCl + 3(C^{12}H^7Az,HCl).$$

(Hoffmann, *Proc. Roy. Soc.*, IX, 284.)

Avec la triéthylphosphine, on obtient un produit cristallisé blanc. (Hoffmann, *ibid.*, X, 184.)

Si l'on chauffe de l'oxyde de zinc et du tétrachlorure de carbone en vase clos à 200°, il se forme, par substitution de O^2 à Cl^2, de l'oxychlorure de carbone et du chlorure de zinc :

$$C^2Cl^4 + 2ZnO = 2ZnCl + 2COCl.$$

Il se dégage en outre de l'acide carbonique, provenant de la réaction de l'oxychlorure sur l'oxyde de zinc. (Schutzemberger, *Comptes rendus*, LXVI, p. 747.)

L'acide sulfurique anhydre se dissout dans le tétrachlorure de carbone ; si l'on chauffe cette solution au bain-marie, il se dégage du gaz chloroxycarbonique, et il se forme du chlorure de pyrosulfuryle S^2O^5Cl (Schutzemberger) :

$$C^2Cl^4 + 2S^2O^6 = 2COCl + 2S^2O^5Cl.$$

Une réaction du même genre a lieu avec le tétrachlorure et l'acide phosphorique, vers 200° :

$$PO^5 + C^2Cl^4 = COCl + CO^2 + PCl^3O^2.$$

Si l'on n'emploie pas un grand excès de tétrachlorure, il se produit au contraire le dédoublement suivant :

$$4PO^5 + 3C^2Cl^4 = 4PCl^3O^2 + 6CO^2.$$

(Gustavson, *Deuts. chem. Gesells.* V, p. 30; *Bull. de la Soc. Chim.*, XVII, p. 215.)

Le perchlorure de phosphore est sans action sur le tétrachlorure de carbone même à 200-220°. (Thorpe, *Journ. Chem. Soc.* (2), t. X, 453.)

Le tétrachlorure de carbone, chauffé avec de l'argent en poudre, à 200°, perd un atome de chlore et se change en sesquichlorure C^4Cl^6 ; ce corps lui-même, à 280°, perd en présence de l'argent deux nouveaux atomes de chlore, et donne le protochlorure, C^4Cl^4, sur lequel l'argent est sans action même à 300°. (Goldschmidt, *Deuts. chem. Ges.*, t. XIV, p. 927.)

Réactions diverses. — L'hydrogène sulfuré réagit au rouge sombre sur le tétra-

chlorure de carbone ; on obtient de l'acide chlorhydrique et du sulfochlorure de carbone (Kolbe).

Lorsque l'on fait passer de l'oxyde de carbone mêlé de vapeur de tétrachlorure, dans un tube contenant de la pierre ponce chauffée vers 350°, on réalise la substitution de O^2 à Cl^2 et on obtient l'oxychlorure de carbone :

$$2C^2Cl^4 + 2C^2O^2 = 2C^2O^2Cl^2 + C^4Cl^4.$$

La substitution a lieu, comme on voit, à une température plus basse que celle à laquelle se décomposerait le chlorure de carbone seul. On peut, dans l'expérience ci-dessus, remplacer l'oxyde de carbone par l'acide carbonique :

$$C^2Cl^4 + C^2O^4 = 2C^2O^2Cl^2.$$

(Schutzemberger, *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 747.)

MM. Friedel et Crafts ont trouvé que le tétrachlorure de carbone réagit facilement à froid sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, et donne le tétraphénylméthane, corps cristallisé, fusible vers 96°, soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther. Le bromure et l'iodure d'aluminium agissent de la même façon. (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 50.)

En chauffant à 100° un mélange de benzine, d'acide sulfurique anhydre, et de tétrachlorure de carbone, et en traitant le produit par l'eau, M. Schutzemberger a observé la formation d'acide benzoïque, de sulfobenzide, d'acide phénylsulfureux et d'acide chlorhydrique. (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 352.)

Le tétrachlorure de carbone convertit le phénol (employé en solution alcoolique alcaline) en acides salicylique et paroxybenzoïque. (Reimer et Tiemann.) Les phénols substitués, traités de la même manière, fournissent des acides correspondants. (Hasse, *Deuts. chem. Gesells.*, t. X, p. 2185 ; *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XXX, p. 394.)

Sulfite de tétrachlorure de carbone. — On a désigné quelquefois sous ce nom un composé de la formule C^2Cl^4,S^2O^4, découvert par Berzélius et Marcet et étudié par Kolbe, il se produit par l'action du chlore humide sur le sulfure de carbone ; on le considère plutôt aujourd'hui comme un dérivé chloré de l'acide méthylsulfureux (*chlorure trichlorométhylsulfureux ;* voyez ce mot).

SESQUICHLORURE DE CARBONE.

Formule.	C^4Cl^6 = 4 volumes.
Équivalent. . . .	237
Densité de vapeur.	8,15

Le sesquichlorure de carbone (synonymes : *trichlorure de carbone, chlorure d'éthylène perchloré, chlorure de chloréthose, perchloréthane*) a été découvert par Faraday et étudié depuis par Regnault, Liebig, Laurent, etc. Il se forme dans l'action du chlore sur un certain nombre de composés organiques renfermant de l'éthylène ou le radical éthyle.

1. *Modes de production.* — Voici le procédé employé par Faraday. On remplit de chlore un grand flacon et on y verse du chlorure d'éthylène ; puis on expose le mélange au soleil et l'on ajoute de temps en temps de petites quantités d'eau pour absorber l'acide chlorhydrique mis en liberté ; quand la couleur jaune du chlore a disparu, on fait entrer une nouvelle quantité de ce gaz, et ainsi de suite. La réaction est la suivante :

$$C^4H^4Cl^2 + 8Cl = 4HCl + C^4Cl^6.$$

Le produit cristallin qui se forme est lavé à l'eau, séché dans des doubles de papier buvard et sublimé ; pour terminer la purification, on redissout dans l'alcool, on précipite par une solution alcaline étendue, on lave de nouveau, on dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. (Faraday. *Philosophical Transactions*, 1826, p. 47.)

On peut également faire passer un courant de chlore dans du chlorure d'éthylène chauffé vers son point d'ébullition; une partie du chlorure d'éthylène est transformée en sesquichlorure; par refroidissement le composé cristallise. (Liebig, *Ann. der Chem. Pharm.*, t. Ier, p. 219.)

Le chlorure d'éthyle subit une transformation analogue : pour réaliser cette expérience, on introduit de l'éther chlorhydrique dans un flacon rempli de chlore et on a soin de ne l'exposer au soleil qu'après l'avoir laissé pendant vingt-quatre heures dans l'obscurité ; sans cette précaution le mélange pourrait produire une violente explosion. (Laurent, *Ann. de chimie et de phys.* (2), LXXXIV, p. 328.)

On peut encore faire passer dans un vase exposé au soleil, d'une part du chlore, d'autre part un courant de chlorure d'éthyle gazeux. (Regnault, *Ann. Chim. Phys.* (2), LXIX, p. 166, LXXI, p. 371.) Les mêmes réactions peuvent être obtenues avec le chlorure d'éthyle monochloré, dichloré ou trichloré; avec le chlorure d'éthyle la réaction est la suivante :

$$C^4H^5Cl + 10Cl = 5HCl + C^4Cl^6.$$

M. Damoiseau (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 60) réalise ces substitutions chlorées d'une manière pratique et industrielle, en déterminant la réaction sous l'influence du charbon; le charbon le plus avantageux pour cet usage est celui qu'on prépare selon les indications de Bussy, en calcinant un mélange de sang desséché avec du carbonate de potasse, en lavant ensuite avec soin et en calcinant de nouveau à une température aussi élevée que possible. Lorsqu'on dirige sur du charbon ainsi préparé et chauffé entre 250° et 400° un mélange gazeux de chlore et de chlorure d'éthyle, la substitution s'effectue d'une manière très nette et donne à volonté, selon les proportions du mélange gazeux, les divers dérivés chlorés du chlorure d'éthyle. Cette méthode paraît être la plus facile pour préparer le sesquichlorure de carbone.

D'après Ebelmen et Bouquet (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XVII, p. 69), le chlore attaque vivement l'éther sulfureux, même à la lumière diffuse; l'action ne se termine qu'à la lumière solaire. Il se produit des cristaux de sesquichlorure de carbone, et un liquide acide, fumant à l'air, qui renferme du chlorure de sulfuryle.

Malaguti a encore indiqué, comme moyen de production du sesquichlorure, le

dédoublement par la chaleur de l'éther perchloré $C^8Cl^{10}O^2$, en C^4Cl^6 et aldéhyde perchlorée :

$$C^8Cl^{10}O^2 = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$

L'action directe du chlore sur l'éther ordinaire, au soleil, fournit quelquefois immédiatement de l'aldéhyde chlorée et du sesquichlorure de carbone. Divers autres éthers composés (succinique, carbonique, etc.), traités par le chlore au soleil, peuvent donner du sesquichlorure. (*Ann. de chim. et de phys.* (3), VII, p. 1.)

D'après Bassett (*Chem. News*, t. XX, p. 175), on obtient le sesquichlorure mélangé de protochlorure, d'une petite quantité du composé $C^{12}Cl^6$ et en même temps de tétrachlorure inaltéré, lorsqu'on fait passer du tétrachlorure de carbone dans un tube chauffé au rouge faible; le liquide coloré en jaune par du chlore libre et exposé au soleil de manière à déterminer l'absorption de ce chlore par le protochlorure, contient une grande quantité de sesquichlorure qu'on sépare en distillant jusqu'à ce que le thermomètre marque 150-160°, et en purifiant par cristallisation le résidu concentré dans la cornue.

Le sesquichlorure de carbone se produit encore lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de tétrachlorure :

$$2C^2Cl^4 + H^2 = 2HCl + C^4Cl^6.$$

Cette réaction s'effectue à une température à laquelle le tétrachlorure ne se décompose pas encore en sesquichlorure et chlore, (Stœdeler, *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl., t. VII, p. 168.)

Le tétrachlorure chauffé à 200° avec de l'argent en poudre, fournit du sesquichlorure. (Goldschmidt, *Deutsch. chem. Gesells.*, t. XIV, p. 927.)

Le chlorure de propyle chauffé avec du chlorure d'iode en tubes scellés à 100°, puis à 200°, puis enfin à 250°, fournit du sesquichlorure de carbone et du tétrachlorure; ces deux corps résultant du dédoublement du composé C^6Cl^8 ou *perchloropropane* sous l'influence d'un excès de chlore; ce composé se détruit en effet de la manière suivante :

$$C^6Cl^8 + Cl^2 = C^4Cl^6 + C^2Cl^4.$$

(Krafft et Merz, *Deuts. chem. Gesells.*, t. VIII, p. 1296; *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XXVI, p. 76.)

Le sesquichlorure de carbone se forme lorsqu'on fait agir le pentachlorure de phosphore sur le chlorure d'acétyle, la réaction se passe vers 180° en tubes scellés :

$$C^4H^3ClO^2 + 4PCl^5 = PCl^3O^2 + 3PCl^3 + C^4Cl^6 + 3HCl.$$

Il convient d'employer un peu plus de quatre équivalents de perchlorure de phosphore et d'ouvrir de temps en temps les tubes scellés pour laisser échapper le gaz chlorhydrique ; à la fin on chauffe pendant cinquante-six heures à 210-220°, puis l'on verse le contenu des tubes dans l'eau froide, ce qui détermine la précipitation du sesquichlorure ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool (Pâterno). (Hübner et Müller.)

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'acide butyrique, d'abord à 100°, puis vers le point d'ébullition, on recueille une certaine quantité de sesqui-

chlorure qui se sublime dans le col de la cornue. (Naumann. *Ann. Chim. Pharm.*, t. CXIX, p. 120.)

Le chlore réagit sur le chlorhydrate d'éthylamine avec production de sesquichlorure de carbone et de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$C^4H^7Az + 10Cl = C^4Cl^6 + AzH^4Cl + 3HCl.$$

L'action ultérieure du chlore sur le chlorhydrate d'ammoniaque le transforme en acide chlorhydrique et en azote qui se dégage ; il peut se produire simultanément du chlorure d'azote, ce qui rend le procédé dangereux. (Geuther et Hofacker. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CVIII, p. 51.)

2. *Propriétés.* — Le sesquichlorure de carbone cristallise en prismes rhomboïdaux droits modifiés par le prisme horizontal G^1; les angles du prisme sont, d'après Brooke, 58° et 122°; 59° et 121° d'après Laurent : ces cristaux sont incolores, durs et cassants, possèdent une odeur aromatique; ils fondent à 160° et entrent en ébullition vers 182°; ils peuvent être aisément sublimés et se volatilisent même aux températures ordinaires.

La densité de vapeur est égale à 8,157 (4 volumes).

Le sesquichlorure est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther ; ces solutions ne précipitent pas par le nitrate d'argent ; il se dissout aussi dans les huiles fixes et volatiles, et dans l'acide nitrique chaud, dont il se sépare par refroidissement ou par addition d'eau.

D'après Naumann (*Ann. Chem. Pharm.*, t. CLIX, p. 334), la tension de vapeur du sesquichlorure de carbone est égale à 1 millimètre à 15°, à $13^{mm},5$ à 78°, à 51^{mm} à 100°.

Le pouvoir réfringent est 1,5767.

Le sesquichlorure brûle difficilement, avec une flamme rouge.

Dirigée à travers un tube rouge, la vapeur de sesquichlorure se dédouble en chlore et protochlorure C^4Cl^4; toutefois il est difficile de séparer ainsi ce corps à l'état de pureté, le protochlorure et le chlore mis en liberté se recombinant en effet avec facilité.

Il est décomposé au rouge, en présence de l'hydrogène, avec production d'acide chlorhydrique et de protochlorure de carbone (Geuther). Une décomposition analogue se produit lorsqu'on le chauffe avec du soufre, du phosphore et de l'iode.

Beaucoup de métaux se convertissent en chlorures avec mise en liberté de charbon lorsqu'on les chauffe dans la vapeur de sesquichlorure.

Il résiste assez énergiquement à l'action des alcalis; distillé avec une solution aqueuse de potasse, il n'est point sensiblement altéré. Chauffé en tubes scellés avec de l'hydrate de potasse, il se change en oxalate et chlorure de potassium :

$$C^4Cl^6 + 8KHO^2 = C^4K^2O^8 + 6KCl + 4H^2O^2.$$

Cette décomposition n'est pas complète même après plusieurs jours de chauffage à 210°—220°. (Geuther, *Ann. Chem. Pharm.*, t. LX, p. 247.)

D'après Berthelot (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LIV, p. 87), le sesquichlorure chauffé pendant une semaine à 100° avec une solution alcoolique de potasse

fournit de l'hydrogène et de l'éthylène ; la réaction principale peut se représenter par la formule :

$$C^4Cl^6 + 7KHO^2 + C^4H^5KO^2 = C^4K^2O^8 + 6KCl + 4H^2O^2 + C^4H^4.$$

Selon Kolbe et Hoch, *Journ. f. prakt. Chem.* (2), VI, p. 60), la potasse alcoolique peut le transformer en un sel cristallisé sous forme d'aiguilles, $C^4Cl^5KO^2$.

L'ammoniaque n'exerce point d'action particulière.

La baryte, la strontiane, la chaux, chauffées au rouge, sont converties en chlorure et carbonate par la vapeur de sesquichlorure ; il se dépose en même temps du charbon. Avec l'oxyde de zinc on obtient quelquefois de l'oxychlorure de carbone. Les oxydes de cuivre, de mercure, le bioxyde de plomb, donnent de l'acide carbonique et un chlorure correspondant.

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme facilement le sesquichlorure en protochlorure C^4Cl^4. On ajoute par petites portions le sesquichlorure à une solution alcoolique de sulfhydrate ; si l'on chauffe légèrement, la réaction devient très vive, et dégage de l'hydrogène sulfuré. Il convient de ne pas employer un trop grand excès de sulfhydrate. Quand tout dégagement de gaz a cessé, on distille et on étend d'eau le liquide distillé : le chlorure C^4Cl^4 se dépose à l'état liquide. Il se forme dans cette réaction du chlorure de potassium, du soufre et un composé sulfuré brun :

$$C^4Cl^6 + 2KHS^2 = C^4Cl^4 + 2KCl + 2HS + 2S.$$

(Regnault.)

Le zinc en présence de l'eau et de l'acide sulfurique réduit le sesquichlorure à l'état de protochlorure (Geuther).

Chauffé avec de l'iodure de potassium, du cuivre et de l'eau, le sesquichlorure fournit de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique (Berthelot).

L'acide sulfurique est sans action spéciale sur le sesquichlorure de carbone ; l'anhydride sulfurique le transforme en aldéhyde perchlorée et chlorure de pyrosulfuryle :

$$C^4Cl^6 + 4SO^3 = C^4Cl^4O^2 + 2S^2O^5Cl.$$

(Armstrong, *Proc. Roy. Soc.*, 1870, t. XVIII, p. 502 ; *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 497.)

Selon M. Prudhomme cette réaction a lieu vers 150° ; il se produit une quantité minime d'acide sulfureux. (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1137.)

Le sesquichlorure de carbone a reçu quelques emplois comme oxydant dans la fabrication des couleurs d'aniline.

PROTOCHLORURE DE CARBONE.

Formule.	C^4Cl^4
Équivalent	166,0
Densité de vapeur.	5,75

1. *Modes de production.* — Le protochlorure de carbone (syn. : *Éthylène perchloré, dichlorure de carbone*) a été découvert par Faraday. Il peut être envisagé comme de l'éthylène dans lequel 4 atomes de chlore auraient remplacé 4 atomes d'hydrogène. Il se produit soit par le dédoublement du sesquichlorure ou du tétrachlorure, soit par l'action de l'hydrogène naissant sur le sesquichlorure, soit encore dans diverses autres circonstances.

Faraday l'a préparé de la manière suivante : On fait passer du sesquichlorure de carbone en vapeur à travers un tube rempli de fragments de verre et chauffé au rouge : il se produit de grandes quantités de chlore libre, et l'on recueille le protochlorure sous forme d'un liquide coloré en jaune par un excès de chlore ; on fait repasser le produit à travers le tube à diverses reprises et finalement on enlève l'excès de chlore par agitation avec du mercure : puis on rectifie le liquide à basse température.

Ce procédé présente cet inconvénient que le chlore mis en liberté réagissant sur le protochlorure déjà formé, tend à régénérer le sesquichlorure.

Geuther a obtenu le protochlorure en réduisant le sesquichlorure par le zinc en présence de l'eau et de l'acide sulfurique : en distillant ensuite la liqueur aqueuse, le protochlorure est entraîné avec la vapeur d'eau. (Geuther, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CVII, p. 212.)

On peut également réduire le sesquichlorure au moyen du fer et de l'acide acétique : l'action est plus rapide, mais le rendement est moins avantageux qu'avec le zinc et l'acide acétique. Dans ce cas, ainsi que l'avait annoncé Fischer, il se produit un peu de trichloréthylène, C^4HCl^3, volatil au-dessous de 100°. On purifie par distillation. (Kolbe : *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 55.)

Regnault a préparé le protochlorure de carbone en ajoutant par petites portions du sesquichlorure de carbone à une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque : il se dégage de l'hydrogène sulfuré ; quand le dégagement gazeux a cessé, on distille et l'on étend d'eau le liquide distillé ; le protochlorure se précipite sous forme d'un liquide lourd. (Regnault, *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXX, p. 104 ; t. LXXXI, p. 372.)

2. *Propriétés.* — Le protochlorure de carbone est un liquide incolore, mobile. Sa densité est 1,619 à 20° (Regnault), 1,612 à 10° (Geuther). Il bout à 122° (Regnault), à 116°,7 (Geuther). Il ne prend pas l'état solide dans un mélange réfrigérant à — 18°.

Sa densité de vapeur est 5,82 (calculée : 5,75). Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines et acides : il se dissout au contraire dans l'alcool, l'é-

ther, les huiles. Son pouvoir réfringent est 1,4875 (Wollaston) : il est mauvais conducteur de l'électricité.

Chauffé au rouge, il se dédouble en $C^{12}Cl^6$ et chlore libre :

$$3(C^4Cl^4) = (C^4Cl^2)^3 + 3Cl^2.$$

Lorsqu'on fait passer la vapeur de protochlorure de carbone sur de la baryte anhydre chauffée, une réaction très vive s'établit avec incandescence, avec production de chlorure de baryum, d'acide carbonique et de charbon :

$$C^4Cl^4 + 4BaO = 4BaCl + C^2 + C^2O^4.$$

Chauffé à 200°, en présence de la potasse caustique, il se convertit en oxalate et chlorure de potassium, et de l'hydrogène est mis en liberté :

$$C^4Cl^4 + 6KHO^2 = C^4K^2O^8 + 4KCl + 2H^2O^2 + H^2.$$

(Geuther, *Ann. Chem. Pharm.*, Cl, p. 247.)

Il absorbe le chlore et le brome, surtout à la lumière. Avec le brome, on obtient un chlorobromure $C^4Cl^4Br^2$ (voir p. 235). Avec le chlore, on régénère le sesquichlorure C^4Cl^6. L'absorption du même gaz en présence de l'eau donne naissance à de l'acide trichloracétique :

$$C^4Cl^4 + 2H^2O^2 + Cl^2 = C^4HCl^3O^4 + 3HCl.$$

(Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.*, LIV, p. 181.)

L'acide sulfurique anhydre réagit sur le protochlorure de carbone, lentement à froid, et rapidement à 150°. Il se forme de l'aldéhyde perchlorée et de l'acide sulfureux :

$$C^4Cl^4 + 2SO^3 = 2SO^2 + C^4Cl^4O^2.$$

(Prudhomme, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1137.)

3. *Dinitrochlorure de carbone.* — Le protochlorure de carbone s'unit à l'acide hypoazotique, en donnant un composé de la formule $C^4Cl^4(AzO^4)^2$, le dinitrochlorure de carbone. Pour obtenir ce corps, on chauffe vers 110-120° du protochlorure avec de l'acide hypoazotique liquide. La combinaison est accompagnée d'une production assez abondante de gaz phosgène, ce qui diminue le rendement. Après avoir évaporé l'excès de vapeurs nitreuses, on lave à l'eau, et on fait cristalliser le corps dans l'alcool chaud.

Le dinitrochlorure est cristallisé, et rappelle l'aspect du sesquichlorure de carbone : il possède une forte odeur de chloropicrine. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Chauffé à 140°, il se décompose, sans fondre, en donnant du protochlorure de carbone et de la vapeur nitreuse; cependant, on peut le distiller en présence de l'eau. Séché au-dessus de l'acide sulfurique, il se change en une masse agglutinée, qu'il est impossible de pulvériser.

Les agents réducteurs ne transforment pas le dinitrochlorure en un composé amidé correspondant. Il ne peut donc être considéré comme un dérivé nitré ordinaire. La potasse aqueuse ne l'altère pas, même à chaud ; avec la potasse alcoolique, la réaction est assez vive : si on la modère, en ajoutant par petites portions la

matière à une solution alcoolique de potasse étendue d'eau, on évite la formation de produits secondaires, et l'on obtient un composé cristallisé, $C^4Cl^3KO^2(AzO^4)^2$:

$$C^4Cl^4(AzO^4)^2 + 2C^4H^5KO^2 + H^2O^2 = KCl + 2C^4H^6O^2 + C^4Cl^3KO^2(AzO^4)^2.$$

Ce corps peut être envisagé comme le sel potassique d'un acide trichloracétique dans lequel deux équivalents d'oxygène seraient remplacés par $2AzO^4$, soit :

$$C^4HCl^3O^2(AzO^4)^2;$$

ou bien comme la combinaison potassique de l'alcool trichloronitroéthylique. (Kolbe et Hoch, *Journ. f. prakt. Chem.*, IV (nouvelle série), p. 60).

OXYCHLORURE DE CARBONE.

Formule.	$COCl. = 2$ vol.
Équivalent.	40,5
Densité	3,48
Poids du litre . . .	4,43

1. L'oxychlorure de carbone (syn. : *Phosgène, chlorure de carbonyle, acide chlorocarbonique*), a été découvert par J. Davy (*Phil. Trans.*, 1812, p. 144), qui l'obtint en exposant à la lumière solaire un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone : la réaction a lieu plus lentement à la lumière diffuse et ne se produit point dans l'obscurité ; de là le nom de gaz *phosgène*, souvent donné à ce composé.

2. *Préparation et modes de formation.* — Pour préparer de petites quantités d'oxychlorure gazeux, par combinaison directe des deux gaz, M. Berthelot recommande d'emplir par déplacement des séries de flacons de chlore d'une part, d'oxyde de carbone de l'autre, de renverser les premiers sur les seconds en garnissant aussitôt les cols d'une couche de suif, de manière à éviter l'introduction de l'air. Une fois les gaz mélangés, on sépare les flacons, on les bouche et on les expose à la lumière. En les ouvrant sur le mercure, au bout de quelque temps, on constate que le volume a diminué de moitié environ :

$$\underbrace{CO}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{Cl}_{2\text{ vol.}} = \underbrace{COCl.}_{2\text{ vol.}}$$

Le mercure absorbe l'excès de chlore que le gaz pourrait contenir. On peut préparer ainsi un gaz renfermant 80 à 90 pour 100 d'oxychlorure.

Wilm et Wischin (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXLVII, p. 151 ; *Bull. de la Soc. Chim.*, t. X, p. 53) font arriver les deux gaz avec des vitesses à peu près pareilles, au fond d'un grand ballon de 10 litres exposé au soleil ; le gaz sortant de ce ballon se rend dans un autre vase pareil et d'égale capacité ; on a ainsi un courant plus ou moins rapide d'oxychlorure.

Dans ces procédés de synthèse directe, le gaz obtenu est toujours mêlé soit de chlore, soit d'oxyde de carbone non combinés. Le chlore est facile à éliminer, par exemple avec du mercure ou de l'antimoine métallique ; il n'en est pas de même de l'oxyde de carbone ; pour préparer l'oxychlorure à l'état de pureté, il vaudra toujours mieux le condenser à l'état liquide, à l'aide d'un mélange réfrigérant, et, s'il est nécessaire, faire subir à ce liquide une ou deux distillations fractionnées. En tous cas, il est préférable, pour préparer l'oxychlorure liquide par synthèse directe, d'introduire dans le mélange gazeux un petit excès de chlore, qu'on sépare à l'aide de l'antimoine. La présence d'un excès de gaz non liquéfiable, comme l'oxyde de carbone, empêcherait au contraire la liquéfaction et ferait perdre beaucoup de produit, ou nécessiterait l'emploi d'un mélange réfrigérant très énergique.

L'action de la lumière peut être remplacée par le contact d'un corps poreux avec le concours de la chaleur ; c'est ainsi qu'un mélange de chlore et d'oxyde de carbone se combine sensiblement en passant sur de la mousse de platine chauffée à 400°.

On peut également opérer en présence du charbon ; la combinaison a lieu dans ce cas même assez vite, sans le concours de la lumière solaire ; du noir animal en grains est introduit dans un large tube de verre; on y fait passer un mélange d'oxyde de carbone et de chlore ; la température s'élève assez pour qu'on soit obligé de refroidir le tube. L'oxychlorure formé est condensé dans un mélange réfrigérant (Paterno, *Gazz. chim. ital.*, 1878, t. VIII, p. 233), M. Lavrof (Corresp. russe, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 505), dit n'avoir point réussi à obtenir l'oxychlorure par cette méthode.

Rappelons que si la température du charbon animal atteint 330°-340°, la réaction est toute différente ; le phosphate de chaux du noir subit une action réductrice, et l'on recueille de l'oxychlorure de phosphore. (Riban, voir page 61.)

D'après Hoffmann, on obtient aisément l'oxychlorure en dirigeant un courant d'oxyde de carbone dans du pentachlorure d'antimoine bouillant :

$$2CO + SbCl^5 = 2COCl + SbCl^3.$$

La réaction commence même à froid. Le produit gazeux ainsi obtenu peut retenir un peu d'oxyde de carbone.

Suivant Göbel (*Journ. für prakt. Chem.*, t. VI, p. 388), il se produirait de l'oxychlorure de carbone lorsqu'on fait passer de l'oxyde de carbone sur du chlorure de plomb ou d'argent chauffé au rouge.

MM. Emmerling et Lengyel (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 226) réalisent la transformation de l'oxysulfure de carbone en oxychlorure, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge, et rempli de fragments de porcelaine, un mélange de chlore et d'oxysulfure. Il se produit de l'oxychlorure, du chlorure de soufre et de l'oxyde de carbone; une portion des gaz primitifs n'entre pas en combinaison.

On obtient encore l'oxychlorure en petite quantité lorsqu'on fait agir l'oxysulfure sur du chlorure de cuivre fondu.

Les mêmes auteurs ont préparé l'oxychlorure en oxydant le chloroforme sous l'influence du chromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu :

$$C^2HCl^3 + 3O = 2COCl + HO + Cl.$$

Lorsqu'on emploie 40 parties d'acide sulfurique concentré, 5 de bichromate et 2 de chloroforme, le gaz qui se dégage, à la température du bain-marie, est exempt d'oxygène ; on sépare le chlore en le faisant passer sur de l'antimoine métallique : il renferme encore 1/10 environ d'acide carbonique et un peu de vapeur de chloroforme. (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 226.)

Le tétrachlorure de carbone, C^2Cl^4, peut donner de l'oxychlorure de carbone, de diverses manières, par substitution de O^2 à Cl^2. C'est ce qui a lieu par exemple lorsqu'on fait agir sur ce corps, à 200°, en vase clos, l'oxyde de zinc sec :

$$C^2Cl^4 + 2ZnO = 2COCl + 2ZnCl.$$

Le gaz qui se dégage est en outre chargé d'acide carbonique (les 4/5 environ), produit par la réaction ultérieure de l'oxychlorure sur l'oxyde de zinc :

$$COCl + ZnO = CO^2 + ZnCl.$$

On peut encore substituer O^2 à Cl^2, en faisant passer sur de la pierre ponce chauffée vers 350°, un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur de tétrachlorure,

$$2C^2Cl^4 + 2C^2O^2 = 4COCl + C^4Cl^4.$$

La réaction se produit aussi avec l'acide carbonique :

$$C^2Cl^4 + C^2O^4 = 4COCl.$$

(Schutzemberger, *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 747.)

M. Schutzemberger a observé la formation d'oxychlorure de carbone lorsqu'on fait agir l'anhydride sulfurique sur le perchlorure de carbone : il suffit de dissoudre l'anhydride dans le perchlorure et de chauffer au bain-marie pour obtenir un dégagement régulier de gaz phosgène, mêlé d'un peu de vapeur de chloroforme : il se forme en même temps du chlorure de pyrosulfuryle S^2O^5Cl,

$$C^2Cl^4 + 2S^2O^6 = 2COCl + 2S^2O^5Cl.$$

(*Comptes rendus*, LXIX, p. 352.)

Une réaction analogue se produit lorsqu'on chauffe du perchlorure de carbone en excès avec de l'acide phosphorique anhydre, vers 200°-210° :

$$PO^5 + C^2Cl^4 = COCl + CO^2 + PCl^3O^2.$$

Il faut employer un excès de perchlorure de carbone, sans quoi la réaction est différente :

$$4PO^5 + 3C^2Cl^4 = 4PCl^3O^2 + 6CO^2.$$

(Gustavson. *Deuts. chem. Gesells.*, V, p. 30; *Bull. de la Soc. Chim.*, XVII, p. 213.)

La décomposition par l'acide sulfurique concentré du composé $C^2Cl^4S^2O^4$ (résultant de l'action du chlore humide sur le sulfure de carbone), fournit de l'oxychlorure :

$$C^2Cl^4S^2O^4 + H^2O^2 = 2COCl + 2HCl + S^2O^4.$$

L'oxychlorure de carbone prend encore naissance dans la distillation sèche des éthers méthyliques perchlorés tels que le formiate ou l'oxalate :

$$C^4Cl^4O^4 = 4COCl.$$
$$C^8Cl^6O^8 = 6COCl + 2CO.$$

On l'obtient aussi pendant la distillation sèche des trichloracétates :

$$C^4Cl^3KO^4 = 2COCl + 2CO + KCl.$$

3. *Propriétés physiques.* — L'oxychlorure de carbone est un gaz incolore. Introduit dans les poumons, même en faible quantité, il provoque une suffocation des plus pénibles : il excite le larmoiement.

Sa densité est 3,6808 (Davy); 3,4249 (Thomson). Densité calculée 3.43. Le poids du litre est 4,43. La formule COCl répond à 2 volumes. Son pouvoir réfringent est 3.936.

L'oxychlorure de carbone peut être facilement liquéfié : il bout en effet vers + 8°,2 (Emmerling et Lengyel); il forme un liquide incolore, très mobile, dont la densité est 1.432 à 0°.

L'eau dissout une ou deux fois son volume d'oxychlorure gazeux : mais la solution se décompose au bout de peu de temps, avec formation d'acides chlorhydrique et carbonique :

$$COCl + HO = CO^2 + HCl.$$

L'oxychlorure liquide, projeté dans l'eau froide, tombe au fond du verre, en gouttes huileuses, sans se dissoudre d'abord notablement, et disparaît peu à peu en dégageant du gaz carbonique.

L'oxychlorure gazeux se dissout dans la benzine, dans l'acide acétique cristallisable, et dans beaucoup de liquides organiques : ces solutions laissent dégager le gaz par l'ébullition dans un état de pureté plus ou moins grand. (Berthelot.)

4. *Propriétés chimiques.* — La réaction de l'oxychlorure de carbone sur l'ammoniaque est un élégant procédé de synthèse pour préparer l'urée :

$$2COCl + 4AzH^3 = 2AzH^4Cl + C^2H^4Az^2O^2.$$

(Regnault, *Ann. de chim. et de phys.* (2), LXIX, 180 ; Natanson, *Ann. Chem. Pharm.*, XCVIII, p. 287.) Avec les bases organiques, on obtient des réactions analogues.

La potasse absorbe aisément l'oxychlorure. Il en est de même de divers oxydes, l'oxyde de zinc par exemple, qui, chauffé en présence de ce gaz, fournit du chlorure de zinc et de l'acide carbonique, en volume égal au volume de phosgène employé :

$$ZnO + COCl = CO^2 + ZnCl.$$

L'arsenic et l'antimoine métallique le décomposent avec le concours de la chaleur, s'emparent du chlore, et abandonnent de l'oxyde de carbone : avec le sodium, on obtient aussi du chlorure de sodium et du carbone.

L'oxychlorure de carbone agit sur le cyanure d'argent; la réaction est la suivante :

$$AgCy + 2COCl = AgCl + CyCl + 2CO.$$

On n'obtient pas, comme on pouvait l'espérer, l'oxycyanure :

$$2AgCy + 2COCl = 2AgCl + 2COCy.$$

(Gintl, *Journ. f. prakt. Chem.*, IV, p. 362; *Bull. de la Soc. Chim.*, XVII, p. 212.)

5. *Réactions en chimie organique.* — L'oxychlorure de carbone a été très fréquemment utilisé pour produire diverses réactions sur les composés organiques ; nous allons en citer quelques exemples :

M. Harnitz-Harnitzky a employé l'oxychlorure de carbone pour réaliser diverses synthèses d'acides organiques, par exemple pour transformer la benzine en acide benzoïque. D'après cet auteur, on obtiendrait en effet le chlorure benzoïque en dirigeant un courant d'oxychlorure dans une cornue renfermant des vapeurs de benzine et exposée au soleil :

$$C^{12}H^6 + 2COCl = C^{14}H^5ClO^2 + HCl.$$

Le chlorure benzoïque décomposé par l'eau fournit ensuite l'acide benzoïque. (*Ann. Chem. und Pharm.*, CXI, p. 192.)

M. Berthelot (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 9) a essayé vainement de reproduire ces expériences. Il a trouvé que le phosgène est au contraire doué de réactions peu énergiques vis-à-vis des carbures d'hydrogène. Ainsi le gaz des marais n'a point été attaqué par l'oxychlorure, même à la lumière, et même avec le concours de la chaleur; l'éthylène n'a également point fourni de résultats. Il en est de même avec l'acétylène, qui, en présence de l'oxychlorure, et sous l'influence de la chaleur, s'est polymérisé simplement en fournissant de la benzine, et point d'acide benzoïque. Enfin la benzine elle-même, abandonnée au contact d'un excès d'oxychlorure, au soleil et à 100°, ne s'est point changée en chlorure benzoïque. Les résultats ont été encore négatifs en employant un gaz renfermant du chlore et de l'oxyde de carbone non combinés. On a seulement pu obtenir des benzines chlorées et du chlorure de benzine, dus à l'action du chlore libre. La benzine chauffée en tubes scellés avec l'oxychlorure liquide, jusqu'à 320°, n'a point fourni de chlorure benzoïque.

M. Schutzenberger, en chauffant la benzine avec un mélange d'acide sulfurique anhydre et de tétrachlorure de carbone (mélange qui met en liberté de l'oxychlorure), a trouvé dans le produit traité par l'eau une notable proportion d'acide benzoïque. (*Comptes rendus*, LXIX, p. 352.)

En présence du chlorure d'aluminium, l'oxychlorure agit vivement sur la benzine en fournissant du chlorure benzoïque et de la benzophénone. Avec le toluène, on obtient l'acétone dicrésylique. (Friedel, Ador et Crafts; *Comptes rendus*, LXXXV, p. 1163.)

MM. Graebe et Liebermann ont obtenu un dérivé carbonique de l'anthracène, l'acide anthracène-monocarboxylique, en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur le carbure, à 180°-200°. (*Deutsch. chem. Gesells.*, 1869, p. 678.)

M. Berthelot a également observé l'attaque de l'anthracène et de l'acénaphtène à 250°, avec formation d'acide chlorhydrique, d'acide carbonique, et d'un résidu carburé complexe, moins hydrogéné que le carbure primitif :

$$C^{28}H^{10} + 2COCl = 2CO + 2HCl + C^{28}H^8$$
$$C^{24}H^{10} + 2COCl = 2CO + 2HCl + C^{24}H^8.$$

(*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, 391.)

L'alcool ordinaire transforme immédiatement l'oxychlorure en éther chloroxycarbonique.

Le mercaptan dissout peu à peu le gaz phosgène avec production d'un chlorure éthylthiocarbonique. (Salomon, *J. f. pr. Chem.* (2), t. VII, p. 282.)

Le phénol, chauffé à 150° avec le phosgène, et ultérieurement traité par la soude, fournit le carbonate de phényle. En distillant directement le produit de la réaction, on obtient le chloroxycarbonate de phényle. (Kempf. *Deuts. chem. Gesells.* III, 632, 740; *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 439.)

Le crésol et le thymol subissent des réactions analogues.

D'après M. Harnitz-Harnitsky (*Bull. de la Soc. chim.* 1859, p. 11), l'oxychlorure de carbone transforme l'aldéhyde en *chloracétène* C^4H^3Cl;

$$C^4H^4O^2 + 2COCl = C^4H^3Cl + CO^2 + HCl.$$

L'existence de ce composé a été mise en doute par MM. Kékulé et Zincke (*Deuts. chem. Ges.* III, p. 129, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, p. 224), qui pensent que l'oxychlorure agit sur l'aldéhyde en la transformant partiellement en paraldéhyde, tandis qu'inversement la paraldéhyde, sous l'influence du même agent, régénère en partie l'aldéhyde, un certain équilibre s'établissant entre les trois corps.

L'aldéhyde benzoïque se change en un dérivé chloré :

$$C^{14}H^6O^2 + 2COCl = C^2O^4 + C^{14}H^6Cl^2.$$

Ce corps possède les propriétés et le point d'ébullition du chlorure d'essence d'amandes amères.

L'oxychlorure agit sur l'acétone à 120° en donnant une petite quantité d'un produit qui est probablement de la dichloracétone.

Avec l'acide acétique, à 110-120°, on obtient du chlorure d'acétyle :

$$C^4H^4O^4 + 2COCl = C^4H^3ClO^2 + CO^2 + HCl.$$

Cette action est donc pareille à celle du perchlorure de phosphore. (Kempf. *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. I, p. 402 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. VIII, p. 439.)

M. E. Schmidt a étudié les réactions du phosgène sur l'urée, le biuret et différentes amides. (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. V, p. 35 : *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 398.) L'urée, chauffée en tubes scellés à 100° avec un excès d'oxychlorure, se convertit en *carbonyle diurée* $C^6H^6Az^4O^6$. Le biuret fournit le *carbonyle dibiuret* $C^{10}H^8Az^6O^{10}$: une action plus prolongée le change en acide cyanurique. La benzamide est transformée à 160°-170°, en chlorure de benzyle, acide carbonique, benzonitrile et carbonyle-dibenzamide. L'acétamide, traitée de même, produit la carbonyle-diacétamide.

D'après Butlerow (*Zeitschr. f. Chem.* (2), VI, 253), l'oxychlorure gazeux est lentement absorbé par le zinc-méthyle avec production d'un composé blanc cristallin $Zn^2(C^2H^3)^2.C^4H^3ClO^2$, que l'eau décompose en mettant en liberté du triméthylcarbinol.

6. *Chaleur de formation.* — La chaleur de formation de l'oxychlorure de carbone a été déterminée par dissolution du gaz dans la potasse : on a trouvé ainsi que la chaleur dégagée par l'union des éléments

$$C \text{ diamant} + O + Cl = COCl \text{ gaz},$$

est égale à $+ 22^{Cal},5$, ou pour $C^2O^2Cl^2 = 44^{Cal},6$: nombre considérable, expliquant la stabilité relative de ce composé. L'union de l'oxyde de carbone avec le chlore,

$$C^2O^2 + Cl^2 = C^2O^2Cl^2 \text{ gaz... dégage } + 18^C,8.$$

La décomposition de l'oxychlorure par l'eau,

$$COCl \text{ gaz} + HO + \text{eau} = CO^2 \text{ diss.} + HCl \text{ diss... dégage } + 32^C,3.$$

(Berthelot, *Comptes rendus*, LXXXVII, p. 516.)

7. *Analyse.* — L'oxychlorure de carbone se reconnaît facilement à son odeur, l'eau le dissout en petite quantité avec décomposition lente. L'alcool absolu le transforme immédiatement en éther chloroxycarbonique. Le bicarbonate de potasse humide le décompose, et le résidu gazeux, qui est triple du volume primitif, reste entièrement absorbable par la potasse :

$$2COCl + 2C^2O^4.KOHO. = 3C^2O^4 + 2KCl + H^2O^2.$$

Cette réaction est caractéristique (Berthelot).

Mêlé avec son volume d'hydrogène et la moitié de son volume d'oxygène, il détone dans l'eudiomètre, en fournissant de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique; avec l'hydrogène ou l'oxygène isolés, il ne fait point explosion :

$$\underbrace{COCl}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{H}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{O}_{1\text{ vol.}} = CO^2 + HCl.$$

Dans les circonstances où se produit l'oxychlorure de carbone, on recueille assez souvent des mélanges, renfermant à la fois du chlore, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène, de l'azote et de l'oxychlorure : l'analyse de pareils mélanges peut être faite comme il suit :

En agitant avec du mercure, on enlève le chlore : avec la potasse, on sépare l'oxychlorure. Puis à l'aide du pyrogallate de potasse, on absorbe l'oxygène, et enfin, par le chlorure cuivreux acide, on détermine l'oxyde de carbone.

Un mélange plus compliqué, renfermant de l'oxychlorure, du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, peut être reconnu en procédant ainsi :

Le chlore est séparé à l'aide du mercure ; avec une *seule goutte d'eau*, on dose l'acide chlorhydrique : avec une *seule goutte d'alcool absolu*, on dose l'oxychlorure de carbone ; après avoir enlevé la vapeur d'alcool par l'acide sulfurique concentré, on dose l'acide carbonique par une solution concentrée de potasse ; puis l'oxygène par le pyrogallate ; les carbures par le brome, etc.; l'analyse étant ramenée ainsi aux conditions ordinaires, on la termine au besoin par une combustion eudiométrique (Berthelot).

CHLOROSULFURES DE CARBONE.

Chlorosulfure $C^2S^2Cl^2$ (*Dichlorosulfure, chlorure de sulfocarbonyle*). Ce composé, l'analogue du phosgène, a été entrevu par Kolbe. (*Ann. Chem. Pharm.*, t. XLV, p. 41.)

Il se forme par l'action du chlore sur le sulfure de carbone à la température ordinaire : en même temps il se produit du chlorure de soufre :

$$2CS^2 + Cl^4 = 2SCl + C^2S^2Cl^2.$$

On introduit dans un flacon plein de chlore sec quelques grammes de sulfure de carbone, et on abandonne le tout pendant quelques jours. Le liquide restant est traité par l'eau de manière à détruire le chlorure de soufre, puis distillé à plusieurs reprises avec de petites quantités de magnésie pour saturer les acides mis en liberté; puis on rectifie. Si le chlore employé n'est pas parfaitement sec, on obtient un autre composé, le chlorure trichlorométhylsulfureux $C^2Cl^4S^2O^4$.

On obtiendrait encore le chlorosulfure en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre un mélange de vapeur de tétrachlorure de carbone et d'hydrogène sulfuré :

$$C^2Cl^4 + H^2S^2 = 2HCl + C^2S^2Cl^2.$$

Les recherches ultérieures de M. Rathke ont montré que la réaction du chlore sur le bisulfure de carbone ne fournit que de très petites quantités de sulfochlorure, et que la portion du liquide distillant à 70°, point d'ébullition assigné par Kolbe au sulfochlorure, contient en majeure partie du sulfure inaltéré et du tétrachlorure de carbone.

Voici les résultats observés par Rathke dans l'action du chlore sur le sulfure de carbone : On abandonne pendant quelques semaines de grands ballons contenant du sulfure de carbone et un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique : la réaction est facilitée par l'addition d'un peu d'iode au sulfure de carbone; à la distillation, le mélange fournit un corps cristallisable, le chlorure trichlorométhylsulfureux $C^2Cl^4S^2O^4$, et un produit huileux, jaune, qui, lavé et séché, est soumis à une nouvelle distillation. La première portion bouillant au-dessous de 80°, contient l'excès du sulfure de carbone, du chlorure C^2Cl^4, et le sulfochlorure $C^2S^2Cl^2$: la distillation fractionnée est impuissante à séparer exactement ces trois corps; de 80° à 140° on recueille des mélanges divers, et de 140° à 150° une huile jaune, assez abondante; enfin le chlorure trichlorométhylsulfureux, bouillant à 170°, reste dans la cornue; la portion bouillant à 140°-150° contient le *perchlorométhylmercaptan* $C^2S^2Cl^4$ ou tétrachlorosulfure de carbone (voir plus loin).

Le sulfochlorure $C^2S^2Cl^2$ s'obtient, contrairement à l'opinion de Carius, en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur le sulfure de carbone. On le prépare assez aisément en enlevant 2 équivalents de chlore au composé $C^2S^2Cl^4$ (voir plus loin), au moyen de l'argent en poudre. Voici comment Rathke conseille d'opérer :

On ajoute par petites portions de l'argent réduit (provenant de la réduction du chlorure d'argent par le zinc) à du tétrachlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^4$, dont on a soin d'employer un léger excès, et qu'on maintient à basse température, puis on distille au bain de sable; on rectifie le produit brut après l'avoir lavé et séché. Le dichlorosulfure passe vers 70°-74° ; mais il est difficile de l'avoir tout à fait pur, à cause de la formation de divers produits secondaires, et notamment de tétrachlorure de carbone dont le point d'ébullition est très voisin et dont la séparation est difficile.

Le dichlorosulfure de carbone est un liquide rouge, mobile, d'une odeur suffocante analogue à celle de l'oxychlorure de carbone, auquel il correspond par sa formule. Il répand des fumées à l'air humide.

Abandonné pendant plusieurs mois à la lumière, il se transforme en cristaux volumineux et incolores, et en tétrachlorure de carbone : les cristaux présentent très sensiblement la même composition que le produit primitif liquide : ils constituent donc un polymère $(C^2S^2Cl^2)^n$. Ils fondent à 112°,5, sont entraînés en partie quand on les distille dans un courant de vapeur d'eau : à 180°, ils régénèrent le dichlorosulfure liquide. Ils sont doués d'une odeur faible et sont inaltérables à l'air. La densité de vapeur n'a pu en être déterminée, la décomposition en chlorosulfure liquide ayant lieu avant la température d'ébullition : il est probable que ce polymère répond à une molécule triplée.

Le dichlorosulfure est décomposé par les solutions alcalines, en sulfure, chlorure et carbonate : avec l'ammoniaque, on obtient simultanément du sulfocyanate.

Le sulfite de potasse réagit vivement, en donnant un composé désigné sous le nom d'acide *sulfométhine trisulfonique*,

$$C^2S^2Cl^2 + 4SO^3K.$$

Par ébullition avec de l'alcool, il donne, lorsqu'on précipite par l'eau, une huile jaunâtre qui est probablement le composé correspondant à l'éther chloroxycarbonique.

Il se combine avec la benzine.

On n'a pu réussir à enlever au sulfochlorure ses deux atomes de chlore, ce qui permettrait d'obtenir le monosulfure de carbone C^2S^2. (Rathke, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXVII, p. 204; *Zeitsch. f. Chem.* 1870, p. 57; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XX, p. 564 et 377.)

Le sulfochlorure transforme l'aniline en phénylsulfocarbimide (essence de moutarde phénylée),

$$C^2S^2Cl^2 + C^{12}H^7Az = 2HCl + C^2S^2AzC^{12}H^5.$$

Cette réaction est un caractère fort sensible du chlorosulfure.

Chauffé en vase clos avec la diphénylsulfurée, il la change en phénylsulfocarbimide. L'éthylamine est de même transformée en éthylsulfocarbimide. (Rathke.) L'acide amidobenzoïque est changé en acide *sulfocarbonyl-amidobenzoïque* et sulfocarbimide benzoïque. Avec la benzamide, à 150°, l'action est fort complexe : elle produit du sulfure et du chlorure de carbone, du benzonitrile, de l'oxysulfure de carbone, et de l'acide chlorhydrique, et en outre un peu de dibenzamide, $C^{28}H^{15}AzO^8$. (Rathke et Schœfer, *Liebig's Annal.*, t. CLXIX, p. 101. *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, p. 462.)

Chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^4$. (Syn. *Tétrachlorosulfure*, *méthylmercaptan perchloré*). Ce corps a été reconnu, par Rathke, parmi les produits de l'action du chlore sur le sulfure de carbone, dans certaines conditions (voir plus haut). On l'obtient plus rapidement en dirigeant un courant de chlore sec dans du sulfure de carbone contenant un peu d'iode : on arrête l'opération quand le sulfure de carbone a augmenté du tiers de son poids : le produit est alors versé dans l'eau et soumis à l'ébullition pendant 2 ou 3 heures de manière à détruire le chlorure de soufre : on décante pour séparer le soufre, et on distille au bain-marie, ce qui élimine l'excès de sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Le résidu, séché sur du chlorure de calcium, est distillé à feu nu jusqu'à ce qu'un thermomètre

plongé dans le liquide atteigne 175°. On traite de nouveau par l'eau afin d'éliminer un peu de chlorure de soufre formé, et on rectifie de nouveau : le rendement en chlorosulfure peut atteindre 32 pour 100 du poids du sulfure.

Le composé $C^2S^2Cl^4$ est un liquide jaune d'or, doué d'une odeur intense, très désagréable; il bout entre 146°,5 et 148° ; sa densité à 15° est 1,712.

Chauffé à 200°, il se dédouble en chlorure de carbone et chlorure de soufre.

A 160°, en présence du zinc en copeaux, il fournit du soufre, du chlorure de zinc, du chlorure de carbone et du sulfure de carbone : dans ces circonstances il ne se produit que très peu du composé $C^2S^2Cl^2$, tandis qu'avec l'argent, la soustraction des deux atomes de chlore s'opère assez nettement : il est probable que, dans la réaction du zinc, la température est assez élevée pour dédoubler le dichlorosulfure en CS^2 et C^2Cl^4.

On n'a pas réussi à remplacer le chlore par du cyanogène dans le composé $C^2S^2Cl^4$.

Il paraît exister un dérivé bromé analogue.

L'acide azotique, de densité 1.2, change peu à peu le perchlorométhylmercaptan en un corps solide blanc, fusible à 135°, sublimable dans un courant de vapeur d'eau, qui est le sulfite de tétrachlorure de carbone $C^2Cl^4S^2O^4$, ou chlorure trichlorométhylsulfureux.

L'eau le décompose à 160°, en acide carbonique, acide chlorhydrique et soufre : il en est de même avec la potasse et l'ammoniaque ; ce dernier alcali fournit en outre du sulfocyanate et une poudre jaune insoluble qui n'a pas été étudiée.

Le tétrachlorosulfure se combine avec échauffement au sulfite de potasse : il se produit une bouillie cristalline peu soluble, ayant la composition $C^2(S^2O^6K^2)^3HS^2$. L'acide de ce sel colore le perchlorure de fer en bleu foncé. Le brome agit sur le sel de potassium en donnant de l'acide sulfurique et un sel moins soluble encore que le précédent, et bien cristallisé, $C^2(S^2O^6K^2)^3O^2H$. Ces sels, désignés par M. Rathke sous les noms de *méthylmercaptan-trisulfite de potassium*, et *méthylalcool-trisulfite de potassium*, sont également produits par l'action du sulfite alcalin sur le dichlorosulfure et sur le sulfite de tétrachlorure $C^2Cl^4S^2O^4$.

Si, à une solution éthérée et refroidie de $C^2S^2Cl^4$, on ajoute deux molécules d'aniline, la moitié de l'alcali se sépare à l'état de chlorhydrate : de la solution éthérée on extrait par évaporation un liquide oléagineux jaune brun, d'une odeur forte, qui se décompose à 100° avec perte d'acide chlorhydrique et en donnant l'odeur du sulfocyanate de phényle : ce corps semble répondre à la formule $C^2Cl^3.AzH.C^{12}H^5S^2$:

$$C^2S^2Cl^4 + 2C^{12}H^7Az = C^{12}H^7Az,HCl + C^2Cl^3,AzH.C^{12}H^5,S^2$$

(*anilide perchlorométhylmercaptique*). En ajoutant à la solution éthérée du premier produit de la réaction un excès d'aniline, on obtient principalement du chlorhydrate de triphénylguanidine.

Chlorosulfure $C^4S^6Cl^6$. — Dans la préparation du tétrachlorosulfure, il se forme encore d'autres produits difficilement volatils; on peut en retirer un composé $C^4S^6Cl^6$. On isole cette substance en cessant de distiller le mélange contenant $C^2S^2Cl^4$, lorsque le thermomètre atteint 175° ; on traite le résidu par du bisulfite de potasse qui enlève l'excès de $C^2S^2Cl^4$, et on obtient un liquide peu coloré qui

se prend en masse par le refroidissement. Ce composé, qui répond à la formule $C^4S^6Cl^6$, fond à 57°,4, reste facilement surfondu, possède une odeur faible, est soluble dans le sulfure de carbone, dans l'éther et dans l'alcool (surtout à chaud), dont il se sépare sous forme de prismes aplatis, incolores.

Le liquide qui accompagne ce chlorosulfure solide n'a pu être défini ; il renferme moins de soufre et plus de chlore que le corps ci-dessus.

BROMURES DE CARBONE

TÉTRABROMURE DE CARBONE.

C^2Br^4.

1. *Modes de production.* — Les procédés qui fournissent le tétrachlorure de carbone ont été appliqués à la préparation du tétrabromure ; les substitutions sont cependant en général moins faciles avec le brome qu'avec le chlore.

L'action directe du brome sur le sulfure de carbone est peu énergique. Cependant, d'après MM. Merz, Weith et Wahl (*Deutsch. chem. Gesellsh.* 1876, p. 2235), le mélange de brome et de sulfure abandonné pendant quelques semaines à l'abri de la lumière se transforme peu à peu en tétrabromure ; on obtient un rendement supérieur au tiers du poids de sulfure employé.

D'après Bolas et Groves, l'action directe du brome sur le sulfure de carbone ne fournit point de tétrabromure ; toutefois, si après avoir chauffé le mélange des deux corps vers 200°, on le laisse évaporer lentement au lieu de le distiller, on peut isoler un peu de tétrabromure de carbone. La production en est beaucoup plus facile, lorsqu'on chauffe le brome avec du sulfure de carbone, en présence de l'iode, du bromure d'iode, du tribromure d'antimoine, ou de divers autres bromures métalliques, tels que ceux de bismuth, d'or, de platine, de cadmium, de zinc, d'arsenic. L'agent le plus efficace est le bromure d'iode ou simplement l'iode, ce qui revient au même.

On peut procéder comme il suit : 2 p. de sulfure de carbone, 14 p. de brome sec, et 3 p. d'iode sont chauffées à 150° pendant 2 jours en tubes scellés : les 3 p. d'iode peuvent être remplacées par 8 de tribromure d'antimoine. On lave le produit, ou le traite par une lessive alcaline, et on distille. Le tétrabromure recueilli est purifié par cristallisation dans l'alcool chaud (il faut éviter de faire bouillir la solution alcoolique).

Les mêmes auteurs obtiennent le tétrabromure de carbone par la décomposition de la bromopicrine $C^2Br^3AzO^4$: celle-ci peut se détruire sans explosion, lorsqu'on la chauffe avec précaution : il se produit d'abord du brome libre qui colore le liquide : on retire le feu, et la réaction se poursuit d'elle-même : on recueille un liquide rouge foncé, ayant à peu près la composition AzO^9Br^4, en même temps que du bioxyde d'azote et de l'acide carbonique ; le liquide restant laisse alors déposer des

cristaux de tétrabromure. Pour le purifier, on mélange avec de l'eau, on neutralise l'excès de brome par la soude, et on chauffe la solution jusqu'à fusion du tétrabromure. Le produit contient encore, en petite quantité, une substance huileuse qu'on enlève par compression dans du papier à filtre : il peut rester aussi des traces de bromopicrine inaltérée qu'on élimine en chauffant avec une solution aqueuse de cyanure de potassium. Le rendement est environ de 30 pour 100.

On obtient encore le tétrabromure, en chauffant la bromopicrine au réfrigérant ascendant avec un peu de brome et de tribromure d'antimoine. (Bolas et Groves, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1871; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIV, p. 223; t. XVI, p. 282.)

Lorsqu'on mélange 6 p. de brome avec 1 p. d'iodoforme, la masse s'échauffe et laisse déposer de l'iode : si l'on chauffe alors à 180° pendant 70 heures, il se produit du tétrabromure de carbone.

On peut encore chauffer à 150° du chloroforme avec 1 p. d'iode et 3 de brome; au bout d'un certain temps, on ouvre les tubes pour laisser dégager les gaz, et on chauffe de nouveau. Le produit formé distille de 95 à 200°, ce qui montre que tout le chloroforme a disparu; en fractionnant on recueille du tétrabromure de carbone, qui paraît être mélangé d'un produit présentant la composition C^2Br^5Cl. (Bolas et Groves, *loc. cit.*, *Bull. Soc. chem.*, t. XV, p. 215.)

M. Schœffer (*Deuts. chem. Gesells.*, t. IV, p. 366) a observé l'existence du tétrabromure de carbone parmi les produits de la préparation du bromal par l'action du brome sur l'alcool; le tétrabromure se rencontre dans la portion du liquide brut, passant de 165 à 180° (distillé avec la vapeur d'eau).

Habermann prépare le tétrabromure de carbone en abandonnant du bromoforme brut au contact du brome et en présence d'une lessive alcaline étendue. On voit se déposer bientôt des cristaux de tétrabromure dont la formation est plus rapide à la lumière solaire qu'à la lumière diffuse et à peu près nulle dans l'obscurité. Au bout de 5 à 6 jours la réaction est terminée; les rendements sont assez satisfaisants.

La lessive alcaline peut être remplacée par de l'eau, mais dans ce cas la réaction est beaucoup plus lente. (*Deuts. chem. Gesells.*, VI, p. 549; *Bull. de la Soc. chimique*, t. XX, p. 356.)

Le tétrabromure a encore été obtenu par la bromuration complète de l'iodure de méthyle et du bromure d'allyle. (Merz, Weith et Wahl.)

2. *Propriétés.* — Le tétrabromure est un solide cristallisé en brillantes lames blanches, d'une odeur éthérée et d'une saveur douce.

Il fond à 90-91°.

Sous la pression 760mm il bout à 189°,5, et subit une faible décomposition. Pour le faire bouillir sans décomposition, il faut abaisser la pression jusqu'à 380°. Voici les points d'ébullition aux diverses pressions :

Pressions en millimètres.	Points d'ébullition.
50	101°,75
100	121°.00
228	145°,50

Pressions en millimètres.	Points d'ébullition.
280	150°,50
380	161°,00
430	165°,50
482	169°,5
558	175°,0

Il peut être sublimé quand on le chauffe avec précaution.

Sa densité est 3,42 à 14°.

La lumière solaire l'altère faiblement avec mise en liberté de brome.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, la benzine, le pétrole.

Les réactions de ce corps se rapprochent de celles du tétrachlorure :

Il se décompose en brome et charbon, en traversant un tube chauffé au rouge : il se forme en même temps un peu de sesquibromure. D'après Merz, Weith et Wahl (*loc. cit.*), on obtiendrait dans ce cas du charbon et de la benzine hexabromée.

La potasse en solution aqueuse est sans action à la température ordinaire : l'attaque a lieu lentement à 100°, plus vite à 150°, et l'on obtient du bromure et du carbonate de potassium :

$$C^2Br^4 + 6KHO^2 = 2CO^3K + 4KBr + 6HO.$$

La décomposition est rapide avec la potasse ou la soude alcooliques :

$$C^2Br^4 + 3C^4H^5NaO^2 + 3NaHO^2 = 4NaBr + 2CO^3Na + 3C^4H^6O^2.$$

L'ammoniaque alcoolique produit principalement du bromoforme, du bromhydrate d'ammoniaque, et un peu de guanidine. Le bromoforme est sans doute dû à l'action spéciale de l'alcool. En effet, le tétrabromure chauffé longtemps en présence de ce liquide se dédouble nettement en bromoforme et aldéhyde :

$$C^2Br^4 + C^4H^6O^2 = C^2HBr^3 + HBr + C^4H^4O^2.$$

Lorsqu'on chauffe le tétrabromure avec deux parties d'aniline, le mélange devient rouge, et une réaction violente s'établit et se continue sans le concours de la chaleur. Par refroidissement le liquide dépose une masse cristalline renfermant du bromhydrate de triphénylguanidine et du bromhydrate d'aniline :

$$6(C^{12}H^7Az) + C^2Br^4 = 3(C^{12}H^7Az.HBr) + C^{20}H^{17}Az^3.HBr,$$

réaction parallèle à celle qu'Hoffmann a obtenue avec le tétrachlorure de carbone, mais plus énergique.

L'amalgame de sodium réduit le tétrabromure en donnant d'abord du bromoforme, puis un peu de bibromure de méthylène.

Le tétrabromure chauffé avec de l'antimoine perd une partie de son brome, et laisse une masse charbonneuse.

Il réagit violemment sur l'oxalate d'argent, avec dégagement de gaz, et production d'une substance d'odeur irritante ; l'expérience est généralement terminée par une violente explosion. (Bolas et Groves.)

SESQUIBROMURE DE CARBONE.

Le sesquibromure de carbone (syn. : *Bromure d'éthylène perbromé, tribromure de carbone*) s'obtient lorsqu'on chauffe en tubes scellés du brome avec du protobromure de carbone, ou bien lorsqu'on chauffe pendant quinze ou vingt heures à 100°, du brome et de l'eau avec les bromures d'éthylènes bromés $C^4H^2Br.Br^2$, ou $C^4HBr^3.Br^2$. Il se produit de l'acide bromhydrique, et par refroidissement le sesquibromure se dépose en cristaux ; le reste du liquide, lorsqu'on l'évapore, fournit encore du sesquibromure de carbone, mêlé de bromure d'éthylène tribromé. Ces réactions sont représentées par les équations :

$$C^4H^2Br^4 + Br^4 = C^4Br^6 + 2HBr.$$
$$C^4HBr^5 + Br^2 = C^4Br^6 + HBr.$$

L'action du brome en proportion convenable sur le bromure d'éthyle ou sur le bromure d'éthylène au contact d'un charbon poreux chauffé, permet d'obtenir assez aisément les divers dérivés bromés de ces corps et notamment le sesquibromure de carbone ; mais celui-ci est toujours mélangé de protobromure C^4Br^4, car le sesquibromure ne peut exister à l'état de vapeur qu'en présence d'un excès de brome. Pour préparer ces dérivés, de manière que les matières réagissantes soient en proportions convenables, on constitue d'avance le mélange voulu de brome et de bromure d'éthyle ou de brome et de bromure d'éthylène, et c'est ce mélange que l'on fait tomber goutte à goutte sur le charbon poreux chauffé au-dessus du rouge. (Damoiseau, *Comptes rendus*, LXXXIII, p. 60.)

Le sesquibromure est peu soluble dans l'alcool et l'éther même bouillants, et se dissout facilement dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne par évaporation, sous forme de prismes rectangulaires droits, transparents et durs. Chauffé à 200°-210°, il se décompose en brome, et protobromure de carbone C^4Br^4. (Reboul, *Ann. Ch. Pharm.*, CXXXIV, p. 271, *Comptes rendus*, LIV, p. 1229.)

PROTOBROMURE DE CARBONE.

(Syn. : *Éthylène perbromé.*) *Préparation.* — On obtient le composé C^4Br^4, en traitant par le brome l'alcool ou l'éther (Lœwig) :

$$C^4H^6O^2 + 4Br^2 = C^4Br^4 + 4HBr + H^2O^2 ;$$
$$C^8H^{10}O^2 + 8Br^2 = 2C^4Br^4 + 8HBr + H^2O^2 ;$$

on ajoute peu à peu le brome à l'alcool, qui s'échauffe ; après le refroidissement on enlève l'excès de brome par la potasse, on distille l'alcool, on précipite par l'eau, et on purifie le protobromure par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau.

Le bromure d'éthylène tribromé fournit aussi ce corps, sous l'influence de la potasse alcoolique :

$$C^4HBr^3.Br^2 + KHO^2 = C^4Br^4 + KBr + H^2O^2.$$

(Lennox. *Chem. Soc. Quart. Journ.*, XIV, p. 209.)

On obtient encore le protobromure à l'aide du sesquibromure qui, chauffé à 200-210°, se détruit en fournissant du brome et C^4Br^4 :

$$C^4Br^6 = C^4Br^4 + Br^2.$$

(Reboul, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1229.)

Il a été obtenu aussi parmi les produits de l'action du brome sur l'iodure d'éthyle, le bromure d'éthylène et le bromure d'allyle.

Propriétés. — Le protobromure de carbone est un solide formé de paillettes cristallines, douces au toucher, ayant une saveur sucrée et une odeur éthérée. Il fond à 52°,5-53°, reste aisément en surfusion et peut être sublimé sans altération ; il ne distille pas avec la vapeur d'eau. Il est fort peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Les alcalis ne le détruisent point ; il brûle à l'air quand on le place directement dans une flamme, et s'éteint de lui-même quand on cesse de l'échauffer. Sa combustion met en liberté de l'acide bromhydrique.

Le protobromure en fusion est attaqué par le chlore, avec formation de chlorure de brome. Chauffé en présence de l'oxyde de mercure, de zinc, de cuivre, de fer, il fournit un bromure métallique et de l'acide carbonique. Il transforme également en bromures les métaux chauffés au rouge, cuivre, fer, zinc (Lœwig).

OXYBROMURE DE CARBONE.

Ce corps, l'analogue du gaz phosgène, n'est pas connu d'une façon certaine.

D'après M. Schiel (*Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. II, 311), le bromure de carbonyle ou oxybromure de carbone prendrait naissance lorsqu'on expose au soleil un mélange de vapeur de brome et d'oxyde de carbone ; mis en contact avec une solution de potasse, ce mélange se décomposerait comme l'oxychlorure avec formation de bromure et de carbonate.

M. Berthelot, au contraire (*Comptes rendus*, LXXXVII, p. 571), n'a pu observer aucun indice de combinaison en mettant en contact même pendant plusieurs mois, au soleil, le brome et l'oxyde de carbone purs et secs.

L'oxybromure de carbone a été entrevu par M. Emmerling (*Deuts. chem. Gesells.* 1880, p. 873), qui pense avoir obtenu ce corps à l'état impur et en petite quantité, en faisant agir le mélange oxydant d'acide sulfurique et de bichromate sur le bromoforme, procédé analogue à celui que le même auteur recommande pour préparer l'oxychlorure. Le liquide condensé retient du brome, et il se dégage beaucoup d'acide carbonique. Le composé COBr serait un liquide lourd, incolore, doué d'une odeur suffocante, et bouillant entre 12° et 30°. Ses vapeurs attaquent énergiquement le caoutchouc.

BROMOSULFURES DE CARBONE.

Lorsque, dans la préparation du tétrabromure de carbone par le brome et le sulfure de carbone en présence de l'iode, on enlève l'excès de brome et d'iode par de la soude étendue, en évitant que la solution devienne alcaline, il se sépare une huile jaunâtre qui bout avec décomposition vers 150° à 160°. Ce corps paraît être un mélange de tétrabromure et de sulfobromure de carbone $C^2Br^2S^2$. (Bolas et Groves, *Journ. of Chem. Soc.*, 1871, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI, 225.)

MM. Hell et Urech ont obtenu une combinaison répondant à la formule $C^4S^6Br^6$, en abandonnant à la température ordinaire, pendant quelques jours, un mélange de 1 équivalent de sulfure de carbone avec 2 équivalents de brome, puis en distillant lentement au bain-marie. Il reste pour résidu un liquide huileux d'un brun rouge que l'humidité transforme en une masse cristalline. Après une cristallisation dans l'éther, on obtient des cristaux brillants prismatiques, constituant le composé $C^4S^6Br^6$ que les auteurs appellent *trithiohexabromure de carbone*.

Ce corps fond à 125°; chauffé davantage, il se décompose; il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, assez soluble dans la benzine et le chloroforme, très soluble dans le sulfure de carbone. Chauffé avec une solution alcaline, il donne du carbonate et du polysulfure. Avec la baryte et l'oxyde de plomb, on obtient également à l'ébullition un sulfure; le brome, en présence de l'eau, le décompose à la longue en donnant de l'acide carbonique. MM. Hell et Urech admettent la formation temporaire, pendant l'action du brome sur le bromosulfure, du composé $C^2S^4Br^4$, qui au contact de l'humidité donnerait du bromure de soufre, et le corps ci-dessus, selon l'équation :

$$2C^2S^4Br^4 = S^2Br^2 + C^4S^6Br^6.$$

(*Deuts. chem. Gesells.*, t. XV, p. 275; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 496.)

SULFOXYBROMURE DE CARBONE.

Lorsqu'on abandonne pendant quelques mois un mélange de brome, d'eau et de sulfure de carbone, il se produit un composé particulier renfermant du brome, du soufre, de l'oxygène et du carbone. Pour l'isoler, on agite avec de la potasse jusqu'à décoloration. Il se sépare un liquide incolore ou légèrement rougeâtre. On le rectifie en rejetant ce qui passe au-dessous de 150°.

Traité par une lessive de soude, il se dissout en formant du sulfate de soude, du bromure, etc., et un sel particulier renfermant du carbone, du brome, du sodium, du soufre et de l'oxygène.

Chauffé à 250° avec de l'eau et du zinc, le sulfoxybromure donne de l'hydrogène, de l'acide carbonique et un peu de gaz carbonés combustibles; à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, il fournit de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'hydrogène; avec l'eau et l'iodure de potassium, de l'acide

carbonique, du sulfure de carbone, de l'oxyde de carbone. Ce composé n'est donc pas apte, comme on pouvait l'espérer, à engendrer par hydrogénation les carbures d'hydrogène. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (3), LIII, p. 145.)

CHLOROBROMURES DE CARBONE.

Trichlorobromure. — Un composé de la formule C^2Cl^3Br a été obtenu par MM. Friedel et Silva, par l'action du brome sur le chloroforme. On chauffe le mélange en tubes scellés à 170°, pendant quelques jours, en ouvrant les tubes de temps en temps pour laisser échapper le gaz bromhydrique formé. A la distillation, on recueille le chlorobromure, vers 103-104°. (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 537.)

Cette même réaction a été étudiée par Paterno. (*Gazz. Chimica Italiana*, t. I, p. 593.)

M. Van't Hoff a préparé le trichlorobromure de carbone en décomposant le trichloracétate de potasse par le brome. Cette décomposition a lieu suivant la réaction :

$$C^4KCl^3O^4 + Br^2 = C^2Cl^3Br + C^2O^4 + KBr.$$

Elle se produit, à 110-120°, en tubes scellés. Le rendement est environ 70 pour 100 du rendement calculé.

Le trichlorobromure de carbone est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur rappelant celle du chloroforme, se colorant légèrement en jaune rougeâtre à la lumière, et prenant alors une faible odeur de brome. Il bout à 104°,3. Sa densité à 0° est 2,058 (Paterno), 2,063 (Friedel et Silva), 2,016 à 25°.

On peut le distiller sur du sodium, sans décomposition notable; mais s'il est en solution éthérée, le sodium lui enlève à la fois le brome et le chlore. Avec le potassium, la réaction est extrêmement violente et produit une forte explosion (Friedel et Silva).

Bromure de chloréthose $C^4Cl^4Br^2$. — Ce corps, isolé par Malaguti (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XVI, p. 24), se forme lorsqu'on expose à la lumière un mélange de protochlorure de carbone C^4Cl^4 (chloréthose) et de brome. Au bout de peu d'instants la masse se solidifie. En traitant par l'alcool on sépare de petits cristaux prismatiques, rappelant l'aspect du sesquichlorure.

Ces cristaux ont pour densité 2,5 à + 21°. Ils commencent à se volatiliser vers 100°, et se décomposent vers 200° en brome et chlorure de carbone C^4Cl^4.

Traités par le sulfure de potassium, ils fournissent du soufre, du chlorure C^4Cl^4, et du bromure de potassium :

$$C^4Cl^4Br^2 + 2KS = C^4Cl^4 + 2KBr + S^2.$$

Ce corps présente les propriétés du sesquichlorure, dont il diffère en ce que 2 équivalents de brome ont remplacé 2 équivalents de chlore.

M. Paterno, en faisant réagir le brome sur le diméthyle pentachloré (C^4HCl^5), a obtenu un chlorobromure cristallisé répondant à la formule $C^4Cl^4Br^2$. (*Gazz. Chim. Ital.*, t. I, p. 593.)

MM. Bolas et Groves, en chauffant du bromure d'iode et du brome avec le chloroforme, ont transformé ce dernier en tétrabromure de carbone, qui paraît dans ce cas mélangé avec un chlorobromure répondant à la formule C^2Br^3Cl.

TÉTRAIODURE DE CARBONE.

Le tétraiodure de carbone C^2I^4 a été isolé par M. Gustavson (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1126). Ayant observé que la proportion de tétrabromure qui se forme par l'action des bromures métalliques sur le tétrachlorure de carbone diminue à mesure que le poids atomique de l'élément métallique combiné au brome augmente, M. Gustavson a eu l'idée, pour préparer le tétraiodure, de faire réagir le tétrachlorure sur un iodure métallique à équivalent peu élevé. L'iodure d'aluminium se prête très bien à cet objet.

La réaction du tétrachlorure, de carbone sur l'iodure d'aluminium est extrêmement vive. Chaque goutte de C^2Cl^4 détermine une sorte d'explosion et de l'iode libre se sépare. On rend l'opération plus régulière en dissolvant les deux corps dans le sulfure de carbone. (Ce liquide dissout environ le 1/3 de son poids d'iodure d'aluminium : on dissout le tétrachlorure dans la même dose de sulfure de carbone.) On verse goutte à goutte ce tétrachlorure dans la solution d'iodure d'aluminium refroidie, et on opère autant que possible à l'abri de l'air. On sépare le liquide du dépôt de chlorure d'aluminium, on le lave à l'eau, et on distille, toujours en évitant le contact de l'air. Sur le résidu on fait passer un courant d'acide carbonique sec; enfin on le lave avec du bisulfite de soude, puis avec de l'eau, et on sèche. On peut le purifier par une nouvelle dissolution dans du sulfure de carbone, qu'on refroidit ensuite pour déterminer la cristallisation. On enlève les dernières traces de sulfure par un courant de gaz carbonique sec.

L'iodure de carbone est un solide rouge foncé; les cristaux sont un peu plus clairs quand ils sont de petites dimensions; pulvérisés, ils ont une belle couleur rouge minium. Ils sont cristallisés en octaèdres (angles trouvés 108°,5; 108°,7; 108°,8 au lieu de 109°,28). Ils appartiennent au système régulier et n'agissent pas sur la lumière polarisée.

La densité est 4,32 à 20°. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'alcool, l'éther, l'iodure d'éthyle. Ces solutions sont très altérables à l'air.

L'analyse de ce composé a été faite en dosant l'iode par l'éthylate de sodium; la combustion par le chromate de plomb exige quelques précautions : il faut interposer dans le tube une colonne d'argent en poudre pour arrêter la vapeur d'iode, qui passerait jusque dans les tubes à eau.

Le tétraiodure de carbone se décompose par la chaleur en dégageant de l'iode. A l'air, la décomposition est sensible vers 100°; il se produit de l'iode, de l'acide carbonique, et il reste un résidu de charbon très divisé. Le chlore au contact de l'eau le change en tétrachlorure, le brome en tétrabromure. A l'ébullition, en présence de l'eau, on obtient de l'iodoforme.

L'acide iodhydrique faible l'attaque à chaud, en donnant de l'iode et de l'iodoforme.

La potasse alcoolique le décompose; l'acide sulfurique et la potasse aqueuse ne l'altèrent que lentement.

BIBLIOGRAPHIE.

Carbone.

Attfield. — Philosoph. Transact., 1862, p. 221.
Bartoli et Papasogli. — Nuovo Cimento, t. VII et VIII; Compt. rend., t. XCIV, p. 1339.
Von Baumhauer. — Arch. Néarlandaises, t. VIII.
Beetz. — Ann. Chem. und Phys. (2), t. XII, p. 65.
Robert de Berquem. — Les Merveilles des Indes, Paris, 1669.
Berthelot. — *Mécanique chimique*, t. II, p. 334.
— Compt. rend., t. LXXIII, p. 494.
— Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XIX, p. 392.
— Compt. rend., t. LXX, p. 259.
— Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XIII, p. 12.
— Compt. rend., t. XLIII, p. 27.
— Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. X, p. 67.
Berthelot et Richard. — Ann. de Chim. et de Phys., t. XVIII, p. 192.
Birnbaum et Bomasch. — Dingl. Polytech. Journ., t. CCXVIII.
Brodie. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXIV, p. 6; Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LIX, p. 466.
Bussy. — Journ. de Pharm., t. VIII, p. 257.
Calvert. — Compt. rend., t. LXIV, p. 1246.
Chaper — *Note sur la région diamantifère de l'Afrique australe*, chez Masson, 1880.
Cloëz. — Compt. rend., t. LXXVIII, p. 1565.
Damoiseau. — Compt. rend., t. LXXXIII, p. 60.
Daubrée. — Compt. rend., t. LXXIV, p. 1541.
Despretz. — Compt. rend., t. XXIX, p. 709; t. XXXVII, p. 369.
Descloizeaux. — *Manuel de minéralogie*, t. II, 1er fascicule, p. 19.
— Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XIV.
Dewar. — Philosophical Magazine (4), t. XLIV, p. 461.
Ditte. — Bull. de la Soc. chim., t. XIII, p. 321.
Dumas et Stas. — Ann. de Chimie et Physique (3), t. I, p. 5.
Eggers. — Dingl. Polytech. Journ., t. CLXX, p 359.
Erdmann et Marchand. — J. f. prakt. Chem., t. XXIII, p. 139.
Favre. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. I, p. 209.
Fizeau. — Compt. rend., t. LXII, p. 1143.
Fremy. — Compt. rend., t. LXXXVIII, p. 1048.
Gannal. — Moniteur Quesneville, 1878, p. 1137.
Gawalowski. — Dingl. Polytech. J., t. CCIV, p. 258.
Gorceix. — Revue scientifique, t. XXIX, p. 558.
Graham. — *Elements of Chemistry*, 2e édit., t. I, p. 161.
Grüner. — Compt. rend., t. LXXIII, p. 28.
Halphen. — Compt. rend., t. LXII, p. 1036.
Hannay. — Moniteur Quesneville, 1881, p. 222; Proceed. Roy. Soc, t. XXX, p. 450.
Heintz. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXXVII, p. 227.
Holtz. — Ann. der Phys. und Chem., t. CLI, p. 69.
Hoffmann. — Deuts. chem. Gesells., t. VII, p. 494.
Huggins. — Compt. rend., t. XCIII, p. 26.
Hunter. — Philosoph. Mag. (4), t. XXV, p. 363; t. XXIX, p. 163; Chem. Soc. (2), t. III, p. 285; t. V, p. 160; t. VI, p. 186, et t. VIII, p. 70.
Jacquelain. — Ann. de Chimie et de Physique (3), t. XX, p. 459.
Jamin et Manouvrier. — Compt. rend., t. XCIV, p. 1271.
Jannettaz, Fontenay, Vanderheym et Coutance. — *Diamants et pierres précieuses*, p. 226, chez Rothschild.
Kengott, — Wien. Acad. Bericht., t. XIII, p. 469.
Kolb et Litowitsch. — Journ. f. prakt. Chem. (2), t. VI, p. 79.
De Laborde. — *Notice des émaux, bijoux, etc. du Louvre*, 2e partie, p. 249, Paris, 1853.

Lavoisier. — *Traité de chimie.*
Liebig et Redtenbacher. — Ann. der Chem. und Pharm., t. XXXVIII, p. 116.
Lielegg. — Philos. Mag., t. XXXVII, p. 208.
Lionnet. — Compt. rend., t. LXIII, p. 213.
Marsden. — Chem. Society, t. XL, p. 682; Proceed. Roy. Soc. Edinburgh, t. II, p. 20.
Melsens. — Mém. de l'Acad. Roy. de Belgique, 1873; Journ. de Phys., t. III, 1874.
— Compt. rend., t. LXXVI, p. 92.
— Mém. de l'Acad. Roy. de Belgique (2), t. XXXVIII, 1874.
Von Meyer. — Journ. f. prakt. Chem. (2), t. V, p. 144 et 407; t. VI, p. 309.
Millot. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXXIII, p. 262; t. XXXVII, p. 367.
Mitscherlich. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. VII, p. 18.
Morren. — Compt. rend., t. LXX, p. 990.
— Ann. de Phys. et de Chim. (4), t. IV, p. 305.
Paterno. — Gazz. Chim. ital. 1878, t. VIII, p. 223.
Rammerlsberg. — Deuts. chem. Gesells., t. VI, p. 187.
Regnault. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. I, p. 204; t. LXIII, p. I.
Reichardt et Blumtritt. — Journ. f. prakt. Chem., t. XCVIII, p. 418; Jahresb., 1866, p. 53.
De la Rive et Marcet. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. II, p. 121.
Rivot. — Compt. rend., XXVIII, p. 317.
Roscoë. — Compt. rend., t. XCIV, p. 1180.
Rose. — Ann. der Phys. und Chem., t. CXLVIII, p. 497.
Salet. — Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXVIII, p. 60.
De Saussure — Biblioth. britann., t. XLIX et XL, 1812.
Schinnerer et Morawski. — Deuts. chem. Gesells., t. V, p. 185.
Scheurer-Kestner et Meunier. — Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXI.
Schutzemberger et Bourgeois. — Compt. rend., t. LXXX, p. 911.
Schrœtter. — Jahresbericht, 1871, p. 257.
Schulze. — Deuts. chem. Gesells., 1871, p. 802.
Scott. — Chem. News, t. XXV, p. 77.
Lawrence Smith. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XVI, p. 452.
Stenhouse. — Chem. Soc. J., t. VIII, p. 105.
Stingl. — Deuts. chem. Gesells.. t. VI, p. 391.
Stammer. — Ann. der Phys. und Chem., t. LXXII, p. 136.
Sidot. — Compt. rend., t. LXX, p. 605.
Siemens. — Ann. der Phys. und Chem., t. LXX, p. 560.
Swan. — Edinb. Philos. Trans., t. XXI, p. 411.
Thollon. — Compt. rend., t. XCII, p. 1481.
Troost et Hautefeuille. — Compt. rend, t. LXXX, p. 964.
Watts. — Philosoph. Magaz. (4), t. XLV, p 81.
Weber. — Ann. der Phys. und Chem., t. CXLVII, p. 311; Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. VII p. 138.
Winkler. — Journ. f. prakt. Chem., t. XCVIII, p. 343.
Williams. — Deuts. chem. Gesells., t. VI, p. 830; Bull. de la Soc. Chim., t. XX, p. 441.
Wullner et Bettendorf. — Ann. der Phys. und Chem., t. CXXXIII, p. 293.

Oxyde de carbone.

Andrews. — Report of Brit. Assoc., 1861.
Berthelot. — *Mécanique chimique*, t. II, p. 452: t. II, p. 343; p. 382.
— Compt. rend., t. LXXXIV, p. 409.
— Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XLVI, p. 488; (5), t. X, p. 72.
Böttinger. — Deuts. chem. Gesells., t. X, p. 1122.
Boussingault. — Compt. rend., t. LVII, p. 885.
Brodie. — Proceed. Roy. Soc., t. XXI, p. 245; J. Chem. Soc., t. XII, p. 269.
Bunte. — Deuts. chem. Gesells., 1878, p. 1123.
Bunsen. — *Méthodes gazométriques*, p. 138-139; p. 107.
— Ann. der Phys. und Chem. t. CXXXI; Phil. Magaz. (4), t. XXXIV; Jahresb., 1867, p. 59.
Cailletet. — Compt. rend., t. LXXXV, p. 1213.
Calvert. — Compt. rend., t. LVII, p. 873.
Caron. – Compt. rend., t. LXIII, p. 1129.
Carstanjen et Schertel. — J. f. prakt. Chem. (2), t. IV, p. 49.
Chevrier. — Compt. rend., t. LXIX, p. 138.
Cloëz. — Compt. rend., t. LVII, p. 875.

Corenwinder. — Compt. rend., t. LX, p. 102.
Sainte-Claire Deville. — Compt. rend., t. LIX, p. 813; *Leçons sur la Dissociation.*
Ditte. — Bull. de la Soc. Chim., t. XVIII, p. 318.
Dumas. — Compt. rend., t. LXXV, p. 511.
Fownes. — Ann. der Chem. und Pharm., t. XLVIII, p. 38.
Garnitsch-Garnitzky. — Deuts. chem. Gesells., 1876, p. 1606.
Gréhant et Quinquaud. — Compt. rend., t. XCIV, p. 1450.
Gréhant. — Compt. rend., t. LXX. p. 1182.
Grimm et Randohr. — Ann. der Chem. und Pharm., t. XCVIII. p. 127.
Hammerl. — Compt. rend., t. LXXXIX, p. 97.
Hoppe-Seyler. — Zeitschr. f. Anal. Chem., t. III, p. 439; Jahresb., 1863, p. 743.
Horsford. — Wiener Anzeiger, 1875, p. 91.
Van Kerckoff. — Archiv. Neerland., t. VII, p. 230.
Kohler. — Deuts. chem. Gesells.. 1878, p. 206.
Leblanc. — Compt. rend., t. XXX, p. 483.
— Ann. der Chim. et de Phys. (3), t. V, p. 236.
Leeds. — Deuts. chem. Gesells., 1879, p. 1834.
Lerch. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXIV, p. 20.
Lorin. — Compt. rend., t. LXXVII, p. 129.
Mallard et Lechatelier. — Compt. rend., t. XCIII, p. 145; p. 1015; t. XCI, p. 825.
Von Meyer. — J. f. prakt. Chem. (2), t. XIII, p. 121.
Ira Remsen et Southworth. — Deuts. chem. Gesells., t. VIII, p. 1414.
Schinz. — Bull. de la Soc. Chim., t. X, p. 336.
Schutzemberger. — Compt. rend., t. LXX, p. 1134.
Stammer. — Ann. d. Phys. und Chem., t. LXXXII, p. 136.
Stutzer. — Deuts. chem. Gesells., t. IX, p. 1570; Bull. de la Soc. Chim., t. XXIX, p. 278.
Thomas. — Chem. News, t. XXXV, p. 191.
Traube. — Deuts. chem. Gesells., t. XV, p. 2325.
Vernon-Harcourt. — Rép. de Chim. pure, t. IV, p. 374.
Vicaire. — Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XIX, p. 140.
Vogel. — Deuts. chem. Gesells., t. X, p. 792; Bull. de la Soc. Chim., t. XXIX, p. 380.
Wanklyn. — Philos. Mag., t. XXX, p. 505.
Wüllner. — Ann. der Phys. und Chem., t. CXLIV, p. 481.

Acide carbonique.

Andrews. — Philos. Transact., 1869, p. 579; Chem. Soc. (2), t. VIII, p. 74; Proceed. Roy. Soc. t. XVIII, p. 42; Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXI, p. 200.
Beilstein et Genther. — Ann. der Chim. und Pharm., t. CVIII, p. 88.
Berthelot. — *Mécaniq, Chim.*, t. II, p. 341; p. 377.
— Bull. de la Soc. Chim., t. XXVI, p. 100.
Békétoff. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXXIV, p. 327.
Birnbaum et Mahn. — Deuts. chem., Gesells., t. XII, p. 1547.
Bœhm. — Bull. de la Soc. Chim., t. XX, p. 516; Deuts. chem. Gesells., t. VI, p. 550; Chem Centralblatt, t. IV, p. 408.
Cailletet. — Compt. rend., t. LXXV, p. 1272.
— Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XIV, p. 325.
Sainte-Claire Deville. — *Leçons sur la Dissociation*, 1864, p. 326.
Drechsel. — Zeitschr. f. Chem, t. IV, p. 120.
Drion et Loir. — Compt. rend., t. LII, p. 748.
Faraday. — Philos. Transact. 1823, p. 160.
Finot. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. IX, p. 135.
Gore. — Proceed. Roy. Soc., t. XI, p. 85; Chem. Soc., t. XV, p. 163.
Hartley. — Chem. Soc. (2), t. XV, p. 239.
Hautefeuille et Chappuis. — Compt. rend., t. XCI, p. 817.
Himly. — Chem. Soc. (2), t. X, p 455.
De Khanikof et Louguinine. — Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XI, p. 412.
Kolb. — Compt. rend, t. LXIV, p. 861.
Kolbe et Schmidt. — Ann. d. Chem. und Pharm., t. CXIX, p. 251.
Kupferschlæger. — Mém. de l'Acad. roy. des sciences de Liège (2), t. V.
Lavoisier. — *Traité de Chimie.*
Leeds. — Deuts. chem. Gesells., 1879, p. 1834.
Lory. — Compt. rend., t. LXVII, p. 257.

Maly. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXXV, p. 118.
Meyer et Heidenhain. — Ann. der Chem. und Pharm. Suppl., t. II, p. 157.
Mohr. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXXV, p. 286; Bull. de la Soc. Chim., t. XXVIII, p. 256.
Ozanam. — Rép. de Chim. appliquée, t. IV, p. 289.
Persoz. — Compt. rend., t. LIII, p. 239.
Prillieux. — Compt. rend., t. LXIX, p. 408.
Pruen et Jones. — Chem. News, t. XXXV, p. 81; Bull. de la Soc. Chim., t. XXIX, p. 182.
Raoult. — Compt. rend., t. XCII, p. 189.
Regnault. — *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 150; t. II, p. 625.
— Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXVI, p. 259.
Royer. — Compt. rend., t. LXX, p. 731.
Schutzemberger. — Compt. rend., LXVI, p. 747.
Setschenoff. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXIV, p. 453.
Simmler. — Ann. der Phys. und Chem., t. CV, p. 460.
Stolba. — Chem. Centralblatt, t. V; Bull. de la Soc. Chim., t. XXI, p. 559.
Thénard. — Compt. rend., t. LXXIV, p. 1280; t. LXXV, p. 120.
Thilorier. — Ann. de Chim. et de Phys. (1834), t. LX, p. 427.
Thyss. — Bull. de la Soc. Chim., t. XII, p. 496.
Tissandier. — Compt. rend., t. LXXIV, p. 531.
Wanklyn. — Chem. Soc., XI, p. 103,
Wagner. — Zeitschr. f. analyt. Chem., t. XVIII, p. 559.
De Wroblewski. — Compt. rend., XCIV, p. 1355; p. 954; p. 212.
Young. — Bull. de la Soc. Chim., t. XIX, p. 380,

Sulfures de carbone.

Allary. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXXV, p. 491.
Amaury et Descamps. — Compt. rend., LXVIII, p. 1564.
Aronheim. — Deuts. chem. Gesells., 1876, p. 1788.
Baeyer. — Ann. der Phys. und Chem., t. CLV, p. 266.
Baudrimont. — Compt. rend., XLIV, p. 1000.
Ballo. — Deuts. chem. Gesells., t. IV, p. 118.
Beilstein et Geuther. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CVIII, p. 88; Rép. de Chimie pure, 1859, p. 163.
Berthelot. — Bull. de la Soc. Chim., t. XI, p. 450.
— Compt. rend., t. XCI, p. 191; p. 705.
— Bull. de la Soc. Chim., t. XXXVII, p. 531.
— Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LIII, p. 69; p. 118; p. 145; p. 127.
— Bull. de la Soc. Chim., t. XVII, p. 145.
— Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLVI, p. 490.
— Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXVI, p. 470.
Bleunard. — Compt. rend., t. LXXXVII, p. 1040.
Bolas et Groves. — Chem. Soc. (2), t. VIII, p. 161; Bull. de la Soc. Chim., t. XIV, p. 223.
Buff. — Ann. der Chem. und Pharm. 1866. Suppl. IV; p. 150.
Cailletet. — Compt. rend., t. LXXV, p. 77.
Carnelley. — Chem. Soc., 1875, p. 523.
Cloëz et Guignet. — Compt. rend., t. XLVI, p. 1110.
Cloëz. — Compt. rend., t. LXIX, p. 1356; Bull. de la Soc. Chim., t. III, p. 43.
— Compt. rend., t. LXIII, p. 185.
Cossa. — Bull. de la Soc. Chim., t. XI, p. 137; Deuts. chem. Gesells., 1868, p. 117.
Croullebois. — Compt. rend., t. LXVII, p. 696.
David et Rommier. — Compt. rend., t. LXXXI, p. 156.
Delachanal et Mermet; Compt. rend., t. LXXIX, p. 1078; Bull. de la Soc. Chim., t. XXIII, p. 521.
— — Bull. de la Soc. Chim., t. XXIV, p. 127.
Delachanal et Vincent. — Compt. rend., LXXXVI, p. 340.
Drechsel. — J. f. prakt. Chem. (2), t. X, p. 180; Bull. de la Soc. Chim., t. XXIII, p. 109.
Duclaux. — Bull. de la Soc. Chim., t. VIII, p 258.
Dumas. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. VII, p. 5.
Finot et Bertrand. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. IX. p. 142.
Fremy. — Compt. rend., t. XXXV, p. 27.
Friedburg. — Deuts. chem. Gesells., t. VIII, p. 1616; Bull. de la Soc. Chim., t. XXVI, p. 156.
Said-Effendi. — Compt. rend., t. LXVII, p. 1565.

Gélis et Thommeret-Gélis. — Compt. rend., t. XCV, p. 967.
Gernez. — Ann. de Phys. et de Chim. (5), t. IV, p. 390, t. VII, p. 117.
Guignet. — Bull. de la Soc. Chim., t. II, p. 111.
Girard. — Compt. rend., t. XLIII, p. 396.
Grabowski. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXXVIII, p. 165.
Grete. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXVII, p. 473; Chem. News, t. XXXVI, p. 156.
Hannay. — Chem. News, t. XXVIII. p. 277.
Hoffmann. — Rép. de Chim. pure, 1859, p. 116, p. 513.
Hunter. — Chem. Soc. J. (2), t. VI, p. 186.
Jahn. — Deuts. chem. Gesells., t. XIII, p. 127.
Sergius Kern. — Chem. News, t. XXXII, p. 163; Bull. de la Soc. Chim., t. XXV, p. 552.
— Chem. News, XXXIII, p. 253; Bull. de la Soc. Chim., t. XXVII, p. 166.
Kolbe. — Ann. der Chem. und Pharm., t. LIV, p. 148; t. XLV, p. 41.
Kundt. — Ann. der Phys. und Chem., t. CXL, p. 489.
Ladenburg. — Zeitschr. f. Chem. (2), t. V, p. 478.
Lafaurie. — Compt. rend., t. XCI, p. 964.
Liebermann. — Deuts. chem. Gesells., t. XII, p. 1294.
Lionnet. — Compt. rend., t. LXIII, p. 213.
Lœw. — Zeitsch. f. Chem. (2), t. I, p. 722; t. II, p. 173, 14, 623.
— Chem. News, t. XIII, p. 229; Bull. de la Soc. Chim., t. VI, p. 442.
— Zeitschr. f. Chem., t. III, p. 20; Bull. de la Soc. Chim., t. VIII, p. 90.
Macagno. — Gazz. Chim. ital., t. X, p. 485.
Mercier — Compt. rend., LXXXIV, p. 916.
Merz et Weith. — Zeitschr. f. Chem. (2), t. V, p. 241.
Muller. — Ann. der Phys. und Chem., t. CXXVII, p. 404.
Naumann. — Deuts. chem. Gesells., 1877, p. 1427.
Nickels. — Chem. News, t. XLIII, p. 148.
Page. — Chem. News, t. XLII, p. 195.
Playfair. — Chem. Soc., t. XIII, p. 248; Rép. de Chim. pure, 1861, p. 214.
Procter. — Chem. News, t. XXXIX, p. 245.
Raabe. — Bull. de la Soc. Chim., t. XV, p. 41.
Rathke. — Zeitschr. f. Chem., 1870, p. 57; Bull. de la Soc. Chim., t. XIII, p. 424.
— Zeitschr. f. Chem. (2), t. V, p. 722.
Sabatier. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XXII, p. 56.
Schöne. — Ann. der Phys. und Chem., t. CXII, p. 193.
Schutzemberger. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXV, p. 146.
Schlagdenhauffen. — Journ. de Pharm. (3), t. XXIX, p. 401.
Schuller. — Ann. de Phys. Chem., Erganzung, t. V, p. 116-146; 192-221.
Sell. — Deuts. chem. Gesells., t. VII, p. 1522.
Sestini. — Bull. de la Soc. Chim., t. XVII, p. 253; t. X, p. 227.
Sidot. — Compt. rend., t. LXIX, p. 1303; t. LXXIV, p. 179; t. LXXXI, p. 32.
Simpson. — Monit. Scientif., 1866, p. 272.
Stein. — Journ. f. prakt. Chem., t. CVI, p. 316.
Thomson. — Chem. News, t. XXIV, p. 34.
Tuchschmidt et Follenius. — Deuts. chem. Gesells., 1871, p. 583; Bull. de la Soc. Chim., t. XVI, p. 98.
Vogel. — Zeitschr. f. Chem. (2), t. VI, p. 253; Deuts. chem. Gesells., 1875, p. 96.
Walter. — Chem. News, t. XXX, p. 28.
Wartha. — Deuts. chem. Gesells., t. III, p. 80.
Winkelmann. — Ann. de Phys. und Chem., t. CL, p. 592.

Oxysulfure de carbone.

Armstrong. — Deuts. chem. Gesells., 1869, p. 712.
Berthelot. — Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXVI, p. 470.
— Compt. rend., t. XCIV, p. 1069.
Bender. — Bull. de la Soc. Chim., t. XII, p. 256; Zeitschr. f. Chem. (2), t. V, p. 302.
Carnelley. — Chem. Soc., 1875, p. 253.
Chevrier. — Compt. rend., t. LXIX, p. 138.
Cossa. — Bull. de la Soc. Chim., t. XI, p. 712.
Dewar et Cranston. — Chem. News, t. XX, p. 174.
Hoffmann. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXXVI, p. 119.
— Deuts. chem. Gesells., 1869, p. 73.

Ilosvay. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXXVI, p. 293; Koslem. vegyt. labor., t. III, 1881 (Budapest).
Kolbe. — Journ. f. prakt. Chem., t. IV, p. 381.
Ladenburg. — Deuts. chem. Gesells., t. I, p. 273; t. II, p. 53, p. 271.
Salomon. — Journ. f. prakt. Chem. (2), t. V, p. 476; Bull. de la Soc. Chim., t. XVIII, p. 228.
Schmidt. — Deuts. chem. Gesells., t. X, p. 191; Bull. de la Soc. Chim., t. XXVIII, p. 160.
De Than. — Ann. Chem. und Pharm. Suppl. 1867, p. 236; Bull. de la Soc. Chim., t. IX, p. 216.
— Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XV, p. 459.

Chlorures de carbone.

Armstrong. — Proceed. Roy. Soc., t. XVIII, p. 502; Bull. de la Soc. Chim., t. XIII, p. 497.
Bassett. — Chem. News, t. XX, p. 175.
Berthelot. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LI, p. 48.
— Ann. de Chim. et de Phys, (3), t. LIV, p. 87.
Damoiseau. — Compt. rend., t. LXXXIII, p. 60.
Ebelmen et Bouquet. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XVII, p. 69.
Friedel et Crafts. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXVIII, p. 50.
Friedel et Silva. — Bull. de la Soc. Chim., t. XVII, p. 537.
Geuther. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CVII, p. 212.
— Ann. der Chem. und Pharm., t. LX, p. 247.
— Ann. der Chem. und Pharm., t. CI, p. 247.
Geuther et Hofacker. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CVIII, p. 51.
Goldschmidt. — Deuts. chem. Gesells., t. XIV, p. 927.
Gustavson. — Zeitsch. f. Chem., 1871, p. 418.
— Deuts. chem. Gesells., t. V, p. 30; Bull. de la Soc. Chim., t. XVII, p. 213.
Hasse. — Deuts. chem. Gesells., t. X, p. 2185; Bull. de la Soc. Chim., t. XXX, p. 394.
Hoffmann. — Chem. Soc., t. XIII, p. 65; Ann. de Chem. und Pharm., t. CXV, p. 264.
— Proceed. Roy. Soc., t. IX, p. 284.
— Proceed. Roy. Soc., t. X, p. 184.
Kolbe. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CLV, p. 41; t. LIV, p. 146.
— Bull. de la Soc. Chim., t. XIII, p. 53.
— Ann. der Chem. und Pharm., t. LIV, p. 181.
— Zeitschr. f. Chem., t. V, p. 430; Bull. de la Soc. Chim., t. XIII, p. 53.
Kolbe et Hoch. — Journ. f. prakt. Chem. (2), t. VI, p. 60.
Krafft et Merz. — Deuts. chem. Gesells., t. VIII, p. 1296; Bull. de la Soc. Chim., t. XXVI, p. 76.
Laurent. — Ann. de Chim. et de phys. (2), t. LXXXIV, p. 328.
Liebig. — Ann. der Chem. und Pharm., t. I, p. 219.
Lœssner. — Journ. f. prakt. Chem. (2), t. XIII, p. 418.
Malaguti. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. VII, p. 1.
Morel. — Compt. rend., t. LXXXIV, p. 1460.
Hugo Muller et Crumps. — Chem. News, 1866, p. 164; Bull. de la Soc. Chim., t. VI, p. 444.
Naumann. — Deuts. chem. Gesells., t. X, p. 1819 et 2014; Bull. de la Soc. Chim., t. XXX, p. 345.
— Ann. der Chem. und Pharm., t. CXIX, p. 120.
— Ann. der Chem. und Pharm., t. CLIX, p. 334.
Isid. Pierre. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXXIII, p. 210.
Prudhomme. — Compt. rend., t. LXX, p. 1137.
Rathke. — Zeischr. f. Chem., t. VI, p. 57.
Regnault. — Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LIX, p. 166; LXXI, p. 371.
— Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LXX, p. 104.
Schutzemberger. — Compt. rend., t. LXVI, p. 747.
— Compt. rend, t. LXIX, p. 352.
Stœdeler. — Ann. der Chem. und Pharm. Suppl., t. VII, p. 168.
Thospe. — Chem. Soc. (2), t. X, p. 453.

Oxychlorure et sulfochlorures de carbone.

Berthelot. — Bull. de la Soc. Chim., t. XIII, p. 9, p. 391.
— Compt. rend., t. LXXXVII, p. 571.
Butlerow. — Zeitschr. f. Chem. (2), t. VI, p. 253.
Davy. — Philos. Transactions, 1812, p. 144.
Emmerling et Lengyel. — Bull. de la Soc, Chim., t. XIII, p. 226.
Friedel, Ador et Crafts. — Compt. rend., t. LXXXV, p. 1163.
Gintl. — Journ. f. prakt. Chem., t. IV, p. 362; Bull. de la Soc. Chim., t. XVII, p. 212.

Göbel. — Journ. f. prakt. Chem., t. VI, p. 388.
Graebe et Liebermann. — Deuts. chem. Gesells., 1869, p. 678.
Gustavson. — Deuts. chem. Gesells., t. V, p. 30; Bull. de la Soc. Chim., t. XVII, p. 213.
Harnitz-Harnitzky. — Ann. Chem. und Pharm., CXI, p. 192.
Kéknlé et Zincke. — Deuts. chem. Gesells., t. III, p. 129; Bull. de la Soc. Chim., t. XIV, p. 224.
Kempf. — Deuts. chem. Gesells., t. III, p. 632; p. 740; Bull. de la Soc. Chim., t. XIII, p. 439.
— Journ. f. prakt. Chem. (2), t. I, p. 402; Bull. de la Soc. Chim., t. VIII, p. 439.
Kolbe. — Ann. der Chem. und Pharm., t. XLV, p. 53.
Lavrof. — Bull. de la Soc. Chim., t. XXXVI, p. 305.
Natanson. — Ann. der Chem. und Pharm., t. XCVIII, p. 287.
Paterno. — Gazz. Chim. ital., 1878, t. VIII, p. 233.
Rathke. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXVII, p. 204; Zeitschr. f. Chem. 1870, p. 57; Bull. de la Soc. Chim., t. XX, p. 264.
Rathke et Schœffer. — Ann. de Chem. und Phys., t. CLXIX, p. 101; Bull. de la Soc. Chim., t. XXI, p. 462.
Regnault. — Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LXIX, p. 180.
Salomon. — J. f. prakt. Chem. (2), t. VII, p. 282.
Schmidt. — J. f. prakt. Chem. (2), t. V, p. 35.
Schutzenberger. — Compt. rend., t. LXVI, p. 747.
— Compt. rend., t. LXIX, p. 352.
Willm et Wischin. — Bull. de la Soc. Chim., t. X, p. 33.
— — Zeitschr. f. Chem., nouvelle série, t. IV, p. 5.

Bromures, iodure de carbone, etc.

Berthelot. — Compt. rend., LXXXVII, p. 571.
— Ann. de Phys. et de Chim. (3), t. LIII, p. 145.
Bolas et Groves. — Chem. Soc. 1871; Bull. de la Soc. Chim., t. XIV, p. 223; t. XVI, p. 282.
— — Bull. de la Soc. Chim., t. XV, p. 215.
Damoiseau. — Compt. rend., t. LXXXIII, p. 60.
Emmerling. — Deuts. chem. Gesells., 1880, p. 873.
Friedel et Silva. — Bull. de la Soc. Chim., t. XVII, p. 537.
Gustavson. — Compt. rend., t. LXXVIII, p. 1126.
Habermann. — Deuts. chem. Gesells., t. VI, p. 549; Bull. de la Soc. Chim., t. XX, p. 356.
Hell et Urech. — Deuts. chem. Gesells., t. XV, p. 273; Bull. de la Soc. Chim., t. XXXVII, p. 496.
Lennox. — Chem. Soc., t. XIV, p. 209.
Lœwig. — Ann. der Chem. und Pharm., t. III, p. 292.
Malaguti. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XVI, p. 24.
Merz, Weith et Wahl. — Deuts. chem. Gesells., 1876, p. 2235.
Paterno. — Gazz. Chim. ital., t. I, p. 593.
Reboul. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXIV, p. 271; Compt. rend., LIV, p. 1229.
Schiel. — Ann. der Chem. und Pharm. Suppl. II, 311.
Schœffer. — Deuts. chem. Gesells., t. IV, p. 366.

CYANOGÈNE

Par M. JOANNIS

Docteur ès sciences.

$C^2Az = Cy = 26 = 2$ volumes.

Densité rapportée à l'hydrogène $= 26$
Densité rapportée à l'air $= 1{,}8064$
Poids du litre à 0° et 760^{mm} $= 2^{gr},335$
Solubilité dans l'eau $= 4{,}5$ à 20°

Historique. — Le premier composé appartenant à la famille du cyanogène qui ait été découvert est le bleu de Prusse, obtenu accidentellement par Diesbach, à Berlin, en 1704. En voulant fabriquer une laque, il se servit de sulfate de fer et d'une potasse ayant servi à Dippel dans ses expériences sur l'huile animale. En réalité cette potasse contenait du cyanure de potassium qui lui donna ainsi un précipité bleu. Dippel attribua ce résultat au traitement subi par sa potasse, et ce fut d'abord ainsi que l'on fit du bleu de Prusse. En 1724, Woodwart indiqua le procédé consistant à calciner du sang desséché avec du carbonate de potasse ; on lessivait la masse, puis la dissolution concentrée était traitée par un mélange d'alun et de sulfate de fer. Le précipité vert ainsi obtenu, mélange de bleu de Prusse et d'oxyde de fer, était mis à digérer avec de l'acide chlorhydrique, qui enlevait l'oxyde de fer jaune. Peu après Brown montra que l'alun ne jouait aucun rôle dans cette réaction; on fabriqua ainsi longtemps du bleu de Prusse par ce procédé.

Un des premiers faits observés a été l'action de l'eau de chaux et des alcalis sur cette substance : Macquer obtint ainsi de l'oxyde ferrique et une dissolution incolore qui donnait avec les sels de fer le même bleu de Prusse que la potasse de Dippel ; on remarqua aussi que, lorsqu'on calcinait le bleu de Prusse, on avait un résidu d'oxyde de fer ; on en conclut la présence de cet élément dans le bleu de Prusse. En 1782, Scheele tira de ce corps un nouveau composé, l'acide prussique, qu'il obtenait en dissolution. Voici comment il opérait. Il avait remarqué que la potasse de Dippel, mise en présence d'une atmosphère d'acide carbonique, perdait le pouvoir de former le précipité bleu avec les sels de fer, mais que l'atmosphère supérieure contenait le principe colorant : une bande de papier imprégnée de sulfate de fer, puis traitée par une lessive de potasse, après avoir séjourné dans cette atmosphère, avait la propriété de se colorer en bleu, lorsqu'on ajoutait un peu d'acide chlorhy-

drique. Après avoir constaté ainsi la volatilité du principe colorant, il fit l'expérience suivante : il fit bouillir ce bleu de Prusse et de l'oxyde de mercure. Il obtenait une dissolution incolore qu'il traitait par de l'acide sulfurique et de la limaille de fer ; Il se déposait du mercure et la liqueur contenait un mélange de sulfate de fer et d'acide cyanhydrique qu'il séparait par distillation. Il annonça aussi que la matière colorante du bleu de Prusse est un composé d'ammoniaque, d'acide carbonique et de phlogistique. Berthollet reprit ensuite cette question de la composition de l'acide cyanhydrique : « Scheele a cherché quels étaient les principes de l'acide prussique, et il conclut de ses expériences ingénieuses qu'il est formé d'ammoniaque unie à une matière charbonneuse subtile... Il ne me paraît pas plus naturel de regarder l'ammoniaque comme existante dans l'acide prussique que dans les substances animales elles-mêmes. L'expérience suivante m'a paru propre à déterminer d'une manière positive quels étaient les principes de l'aide prussique. Lorsque cet acide a été mis par l'acide muriatique oxygéné (chlore) en état de former un précipité vert avec le fer, il a la propriété de se changer en ammoniaque, dès qu'on le mêle avec un alcali fixe ou avec la chaux ; de sorte qu'aussitôt qu'on a fait ce mélange, il se dégage abondamment des vapeurs alcalines ; et si après cela, on verse un acide, l'odeur de l'acide prussique n'est plus rétablie, ce qui prouve qu'il a été détruit. Si l'on fait cette expérience avec l'alcool de potasse qui est entièrement privé d'acide carbonique, on aperçoit une effervescence très sensible lorsqu'on y ajoute un acide. Il s'est donc produit de l'ammoniaque et de l'acide carbonique ; mais cette production n'a pas lieu si l'on fait la même épreuve avec l'acide prussique de Scheele. »

Ces expériences, si bien interprétées, l'amenèrent à conclure que l'acide cyanhydrique était un composé d'hydrogène, d'azote et de carbone ; que, lorsqu'on y ajoutait de l'oxygène, ou un corps oxydant comme le chlore, tous les principes propres à former le carbonate d'ammoniaque se trouvaient réunis : la présence d'un alcali était d'ailleurs indispensable de même que « le soufre exposé à l'air vital se combine beaucoup plus facilement avec l'oxygène par l'intermédiaire de l'alcali ou du fer qu'il ne le ferait de lui-même. »

Un peu plus tard Clouet (*Ann. Chim.*, XI, 30) vint confirmer les idées de Berthollet en dirigeant un courant d'ammoniaque sur du charbon au rouge ; il obtenait ainsi un corps qui, traité par un acide, donnait de l'acide cyanhydrique et une portion de l'ammoniaque primitivement employée.

On n'avait eu jusque-là que des dissolutions plus ou moins étendues d'acide cyanhydrique ; Ittner obtint en 1809 l'acide anhydre par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de mercure ; il ne put le liquéfier et le regarda comme un gaz permanent.

Les découvertes de Gay-Lussac, commencées en 1811, montrèrent les propriétés véritables de cet acide, établirent sa composition ; la découverte du cyanogène vint donner une impulsion nouvelle à l'étude de ces corps ; c'était en outre le premier exemple d'un corps composé jouant dans ses combinaisons le rôle d'un corps simple, et l'on peut dire que ce fait fut un des plus importants de l'histoire de ce composé.

Gay-Lussac compara le cyanogène au chlore, l'acide cyanhydrique à l'acide chlorhydrique, les cyanures métalliques aux chlorures. Cette élégante théorie permet d'exposer facilement tous les faits relatifs aux combinaisons du cyanogène avec les métalloïdes et avec les métaux. On peut aussi envisager d'une autre façon la théorie

des combinaisons du cyanogène et ce second point de vue est principalement avantageux pour l'étude des dérivés organiques comme les urées. Cette théorie consiste à considérer les divers composés de cette série comme des amides ou des nitriles de l'acide carbonique et de l'acide formique ; l'acide cyanhydrique est le nitrile de l'acide formique :

$$C^2H^2O^4,AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAz.$$

L'acide cyanhydrique présente en effet la réaction principale des nitriles : par l'action prolongée des alcalis ou des acides, il donne de l'acide formique et de l'ammoniaque.

Les amides et les nitriles de ces acides comprennent en effet les corps de la série cyanique ; d'ailleurs, les propriétés de ces composés répondent aux propriétés fondamentales des amides et des nitriles.

On peut envisager par exemple l'acide carbonique $C^2H^2O^6$ comme dérivant du formène $C^2(H^2)(H^2)$ par la substitution successive de H^2 par O^4 et de H^2 par H^2O^2, de sorte qu'on peut l'écrire $C^2(H^2O^2)O^4$. La substitution de H^2 par O^4 dans les carbures répond à la formation des composés acides dérivés de ces carbures ; de même la substitution de H^2O^2 à H^2 donne un alcool ; il en résulte que l'acide carbonique ainsi envisagé présentera les propriétés d'un acide-alcool ; on obtiendra alors trois séries de dérivés ammoniacaux répondant, deux à ces deux fonctions et la troisième comprenant des dérivés mixtes.

I

$C^2H^2O^6 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^4$ amide alcool.
$C^2H^2O^6 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAzO^2$ acide cyanique isomérique.

II

$C^2H^2O^6 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^4$ alcali-acide (acide carbonique).
$C^2H^2O^6 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAzO^2$ nitrile (acide cyanique ordinaire).

III

$C^2H^2O^6 + (AzH^3 - H^2O^2) + (AzH^3 - H^2O^2) = C^2H^4Az^2O^2$ (amide alcali urée).
$C^2H^2O^6 + AzH^3 - H^2O^2) + (AzH^3 - 2H^2O^2) = C^2H^2Az^2$ (nitrite alcali cyanamide).

D'ailleurs ces différents corps peuvent s'unir soit aux hydracides, soit à l'ammoniaque, soit entre eux : on connaît ainsi des corps tels que le chlorhydrate d'urée $C^2H^4Az^2O^2,HCl$ tels que la guanidine $C^2H^3Az^2,AzH^3$, tels que l'acide cyanurique résultant de l'union de trois équivalents d'acide cyanique. D'autres composés résultent de la substitution dans l'acide carbonique de H^2O^2 par un des corps précédents ; tel est l'acide allophanique ;

$$C^2H^2O^6 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2 = C^2(C^2H^4Az^2O^2)O^4.$$

La même réaction appliquée à ce corps donne le biuret :

$$C^2(C^2H^4Az^2O^2)O^4 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2.$$

On voit par ces exemples toute la fécondité de cette théorie ; elle rattache simple-

ment les uns aux autres tous les corps de la série cyanique. Mais nous n'insisterons pas davantage sur ce sujet, renvoyant le lecteur à l'article Amides de M. Chastain. La théorie de Gay-Lussac est principalement avantageuse dans l'étude des composés métalliques. C'est elle que nous suivrons.

Préparation. — Le cyanogène, découvert en 1814 par Gay-Lussac, se prépare par la décomposition du cyanure de mercure bien sec, et ne contenant pas d'oxyde sous l'influence de la chaleur. Il est important d'opérer sur un produit exempt d'eau qui donne un gaz mélangé d'acide cyanhydrique, d'acide carbonique et d'ammoniaque. Ce fait est un de ceux qui gênèrent le plus les premières expériences de Gay-Lussac ; ce n'est qu'après s'être aperçu de cette cause d'impureté qu'il obtint un produit donnant des résultats constants à l'analyse et qu'il découvrit le cyanogène ; avant lui Proust avait étudié l'action de la chaleur sur le cyanure de mercure, mais n'avait obtenu que des produits complexes, justement à cause de l'eau qui se trouvait dans le cyanure qu'il employait.

Lorsqu'on chauffe ainsi le cyanure de mercure sec, il se décompose en mercure qui se volatilise et vient tapisser le col de la cornue et en cyanogène qui se dégage; mais, en même temps, une portion de ce gaz se polymérise et donne un composé brun, le paracyanogène, qui reste dans la cornue : nous l'étudierons plus loin.

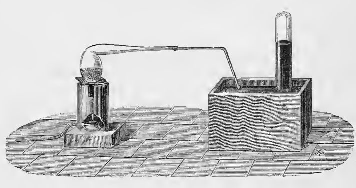


Fig. 62.

H. Davy, pour purifier ce gaz lorsqu'il contenait de la vapeur d'acide cyanhydrique, le laissait en contact avec de l'oxyde de mercure ; mais on n'enlève pas ainsi tout cet acide.

On a également indiqué la décomposition par la chaleur du cyanure d'argent ; mais ce corps, formé depuis le cyanogène et le métal avec un dégagement de chaleur beaucoup moindre que le cyanure de mercure ($+3^{c},6$ au lieu de $+19^{c},4$), donne lieu à une réaction plus violente et qu'il est plus difficile de modérer. Kemp a indiqué l'emploi d'un mélange de 2 parties de cyanure jaune bien desséché et de 3 parties de bichlorure de mercure. Berzélius employait un mélange de bichlorure de mercure et de cyanure de potassium. Dans ces procédés, c'est le chlore cédé par le bichlorure de mercure en se transformant à l'état de protochlorure qui déplace le cyanogène du cyanure de potassium ou du cyanure jaune. Mais le

procédé de Berzélius est préférable, parce que le cyanure jaune chauffé laisse toujours dégager un peu d'azote.

On a indiqué également l'emploi du sulfate de cuivre en dissolution avec le cyanure de potassium; la moitié du cyanogène se dégage parce qu'il se forme du sulfate de potasse et un sous-cyanure de cuivre Cu^2Cy. Mais comme le cyanure de potassium contient en général du cyanate de potasse, le gaz ainsi obtenu est souillé d'acide carbonique dont on ne peut se débarrasser[1].

Production. — Outre ces circonstances dans lesquelles le cyanogène prend naissance et que l'on peut utiliser comme préparation, il en est d'autres d'un grand intérêt et qui jouent un rôle important dans la synthèse et la préparation industrielle des produits cyaniques.

M. Berthelot a montré que, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote et l'acétylène donnent de l'acide cyanhydrique. Pour effectuer cette combinaison d'une façon complète, il est nécessaire d'ajouter à l'acétylène : 1° une dose d'hydrogène supérieure à celle qui existe à l'état libre lorsque l'on soumet l'acétylène seul aux étincelles électriques et que l'équilibre est établi; 2° une dissolution alcaline, afin d'absorber l'acide cyanhydrique au fur et à mesure de sa production. La synthèse de l'acide cyanhydrique ainsi réalisée, on obtient directement le cyanure de mercure au moyen de cet acide et de l'oxyde de mercure. Ce cyanure dégage par la chaleur du cyanogène. En remarquant que l'acétylène a été obtenu par synthèse directe au moyen de l'arc électrique jaillissant entre deux pôles de charbon dans une atmosphère d'hydrogène, on voit que l'on a ainsi réalisé la synthèse du cyanogène depuis les éléments.

On peut aussi faire passer de l'azote sur un mélange de charbon et de potasse chauffé (Desfosses, *J. Pharm.*, XIV, 280). Dans ces conditions, l'azote est fixé avec formation d'un cyanure métallique. M. Berthelot pense que cette réaction a lieu par l'intermédiaire d'un composé de carbone et de métal analogue à l'acétylène. C'est l'action de l'azote sur cet acétylure métallique qui donnerait le cyanure comme l'acide cyanhydrique peut être obtenu au moyen de l'acétylène et de l'azote. On a expliqué de la même façon la présence du cyanogène dans les hauts-fourneaux, constatée par Bunsen et Playfair. Il faut rapprocher du procédé dû à Desfosses, la méthode suivante de Kuhlmann (*Ann. Pharm.*, XXXVIII, 62) : action du gaz ammoniac sur le charbon incandescent; ce procédé donne du cyanhydrate d'ammoniaque :

$$C^2 + 2AzH^3 = C^2AzH,AzH^3 + H^2.$$

Levoir a aussi montré qu'un mélange de gaz ammoniac et de gaz d'éclairage, brûlant dans un bec Bunsen, donnait du cyanogène. Le même mélange, brûlant dans un bec d'Argant, en porcelaine, ne donnait rien (*Rép. Chim. pure*, I, 559.)

Un mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniaque passant à travers un tube rouge donne le même composé :

$$2CO + 2AzH^3 = C^2AzH,AzH^3 + 2HO.$$

On obtient de l'acide cyanhydrique en faisant passer à travers un tube au rouge,

1. Le procédé de Kolb (cyanure jaune, bioxyde de manganèse, bisulfate de potasse) est entièrement à rejeter, les gaz que l'on recueille contenant de l'acide cyanhydrique, mais pas de cyanogène.

un mélange d'éthylène et de bioxyde d'azote, ce dernier gaz en proportion insuffisante pour provoquer une explosion; il se forme dans cette réaction, outre l'acide cyanhydrique, de l'oxyde de méthylène et de l'hydrure d'éthylène :

$$3C^4H^4 + 8AzO^2 = 2(C^2H^2O^2) + C^4H^6 + 2C^2AzH.$$

Différents chimistes ont étudié l'action de l'azote sur des mélanges de charbon et de carbonate de potasse. Les uns ont opéré avec du charbon pur provenant la plupart du temps de la calcination du sucre, les autres sur des charbons contenant encore de l'azote. On a observé qu'un courant d'azote passant sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon pur, contenu dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, donnait une certaine quantité de cyanure de potassium mêlé avec l'excès de carbonate resté inaltéré. Le huitième environ de la potasse était converti en cyanure de potassium.

Fownes (*J. prakt. Ch.*, XXVI, 412) a constaté qu'avec le carbonate de soude on obtenait un rendement beaucoup plus faible. Erdmann et Marchand (*J. prakt. Ch.*, XXVI, 413) ont répété les expériences précédentes de Fownes sur le carbonate de potasse, mais en étudiant l'influence de la température. Ils ont trouvé que pour une chaleur rouge modérée il ne se formait pas de cyanure de potassium. Ce n'était qu'à une température suffisamment élevée pour dissocier le carbonate de potasse que l'on obtenait du cyanure de potassium; ils n'en obtinrent d'ailleurs ainsi, avec du carbonate pur, qu'en très petite quantité; ils trouvèrent que si, au contraire, le carbonate de potasse contenait comme impureté du sulfate de potasse, il se formait des quantités notables de sulfocyanate de potasse. Des expériences de Wohler (*Pogg.*, XV, 627) ont mis hors de doute la formation du cyanure de potassium avec le carbonate de potasse et le charbon purs; il a vérifié qu'une condition essentielle était que la température fût suffisamment élevée pour que le potassium se trouvât à l'état libre. Il ne suffit pas d'ailleurs que l'azote, le charbon et le potassium soient à l'état d'éléments en présence à une température modérée; ils ne donnent pas au rouge, dans ces circonstances, de cyanure; ils en donnent au rouge vif. Des expériences de Rieken montrent qu'avec un mélange intime de carbone et de carbonate de potasse, on peut obtenir la transformation *complète* en cyanure de potassium, le produit qu'il obtenait ne faisant plus effervescence avec les acides.

Les expériences de Fownes ne furent pas entièrement confirmées par celles d'Erdmann et Marchand. Parmi les dispositions spécialement indiquées par ces savants, se trouve l'état de l'azote qu'ils employaient absolument sec. M. Langlois (*Ann. Chim.*, *Phys.*, LXX, 111) reprit alors cette étude de l'action de l'azote sur le mélange de carbonate de potasse et de charbon en étudiant spécialement l'influence de l'humidité. Il employa dans ces expériences du carbonate de potasse pur et du charbon provenant de la calcination du sucre. Dans une première série d'expériences, ce mélange se trouvait chauffé dans des tubes en porcelaine; il obtint toujours du cyanure de potassium, que l'azote fût humide ou sec. Dans une autre série d'expériences, les tubes en porcelaine avaient été remplacés par des tubes en terre, vernissés à l'intérieur et, dans ces conditions, il n'obtint jamais de cyanure de potassium, soit avec l'azote sec, soit avec l'azote humide; et même, si l'on ajoutait d'abord au mélange un peu de cyanure de potassium avant de le chauffer, on ne le retrouverait plus à la fin, probablement à cause de l'action sur le vernis du

tube de terre, qui était à base de plomb. Il attribue la contradiction des observations faites par ces divers auteurs, à des faits de ce genre. Du reste, d'après MM. Possoz et Boissière, qui produisent en grand le cyanure de potassium, on n'a pas remarqué que le degré d'humidité de l'azote influât sur le rendement en cyanure de potassium.

Les expériences relatives à des charbons contenant de l'azote sont beaucoup moins concluantes au point de vue théorique; elles sont néanmoins importantes, parce qu'elles ont reçu une application directe dans l'industrie du cyanure de potassium.

Une méthode de synthèse, moins directe, consiste dans l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque, qui donne à 100° du sulfocyanate d'ammoniaque :

$$C^2S^4 + 2AzH^3 - H^2S^2 = C^2Az(AzH^4)S^2.$$

Ce corps, transformé en sulfocyanate potassique, est traité au rouge par un métal qui donne un sulfure et du cyanure de potassium.

$$C^2AzKS^2 + 2M = C^2AzK + 2MS.$$

A côté de ces procédés, si intéressants au point de vue théorique, et qui sont, en outre, industriellement la source des composés du cyanogène, viennent se ranger certaines méthodes qui procèdent, au contraire, par décomposition : dans la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque et de l'oxamide (Malaguti), on obtient du cyanogène. Dœbreiner a montré la présence de l'acide cyanhydrique dans la déshydratation du formiate d'ammoniaque :

$$C^2H^2O^4,AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2AzH.$$

Ce procédé est général : si, au lieu du formiate, on emploie l'acétate, on a le composé correspondant, c'est-à-dire le cyanure de méthyle, etc.

De même, l'ammoniaque donne avec le chloroforme de l'acide cyanhydrique (Hoffmann) :

$$AzH^3 + C^2HCl^3 = 3HCl + C^2HAz.$$

L. Roussin (*C. R.*, XLVII, 875) a obtenu du cyanure de potassium dans la combustion de matières contenant du carbone en présence d'azotates : il prenait 4 équivalents d'acétate de potasse fondu, 3 équivalents d'azotate de potasse et 5 équivalents de carbonate de potasse, le tout dissous dans une petite quantité d'eau, de façon à avoir un mélange bien homogène, lorsqu'on évaporait le tout à siccité. Vers 350°, le mélange déflagre avec vivacité. Le résidu, repris par l'eau, est un mélange de cyanure de potassium, de carbonate de potasse et de carbone. On augmente de beaucoup le rendement en employant de l'azotite de potasse, au lieu d'azotate, et du noir de fumée mêlé à l'acétate.

L'acide cyanhydrique, que l'on rencontre dans les eaux distillées des amandes amères, des fleurs et des feuilles de laurier-cerise, résulte du dédoublement de l'amygdaline en présence de l'eau et d'un ferment spécial :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Ess. d'amandes amères.}}{C^{14}H^6O^2} + C^2AzH.$$

On rencontre enfin de l'acide cyanhydrique dans un certain nombre de décompositions plus complexes que les précédentes :

Calcination de matières animales en presence d'un alcali; c'est une source constamment utilisée pour la production industrielle des cyanures.

Oxydation incomplète d'une substance organique par une petite quantité d'un azotate.

Destruction brusque de certains dérivés nitriques, comme le coton-poudre, etc.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur rappelant celle des amandes amères et de l'acide cyanhydrique, mais piquante et provoquant facilement le larmoiement.

Sa densité à 0° est 1,8064 (Gay-Lussac), 1,80395 (Thomson). Elle est égale, sensiblement, à 26 fois celle de l'hydrogène.

Ce gaz est facilement liquéfié. Bunsen, Faraday, A. W. Hofmann ont publié, sur la tension de vapeurs du cyanogène, les tables suivantes :

TABLEAU

DES TENSIONS DU CYANOGÈNE LIQUIDE, EXPRIMÉES EN ATMOSPHÈRES POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES, EXPRIMÉES EN DEGRÉS CENTIGRADES

TEMPÉRATURES	PRESSIONS CORRESPONDANTES D'APRÈS		
	FARADAY	BUNSEN	HOFFMANN
— 21°,0			1,00
— 20°,7		1,00	
— 20°,0		1,05	
— 17°,7	1,25		
— 15°,0		1,45	
— 13°,1	1,50		
— 12°,2	1,53		
— 10°,0		1,85	
— 9°,4	1,72		
— 6°,7	1,89		
— 5°,1	2,00		
— 5°,0		2,30	
— 2°,8	2,20		
0°,0	2,37	2,7	1,50
+ 1°,4	2,50		
+ 3°,6	2,72		
+ 5°,0		3,2	
+ 6°,9	3,00		
+ 8°,9	3,17		
+ 10°,0	3,28	3,8	
+ 11°,1	3,36		
+ 12°,4	3,50		
+ 15°,0		4,4	
+ 17°,2	4,00		
+ 20°,0		5,0	4,0
+ 21°,1	4,50		
+ 23°,3	4,79		
+ 25°,0	5,00		
+ 26°,1	5,16		
+ 28°,3	5,50		
+ 31°,3	6,00		
+ 34°,2	6,50		
+ 35°,0	6,64		
+ 37°,4	7,00		
+ 39°,4	7,50		

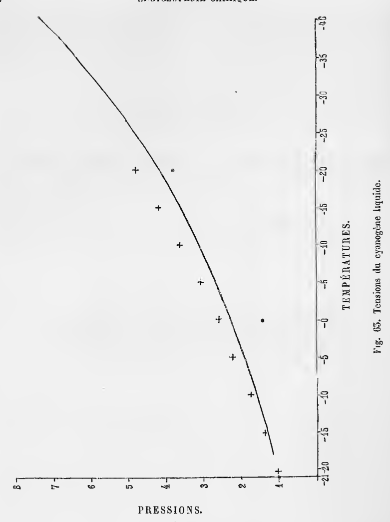


Fig. 63. Tensions du cyanogène liquide.

M. Croullebois (*Ann. Chim., Phys.* (4), XX, 185) a mesuré les indices de réfraction du gaz cyanogène pour les trois raies C, E, G du spectre solaire. Il a trouvé

pour la raie	C	E	G
l'indice	1,000804	1,000854	1,000895.

L'eau en dissout 4 fois et demie son volume à 20°, l'alcool, 23 volumes; l'essence de térébenthine, 5 volumes.

Suivant Gore, le cyanogène liquéfié peut à son tour dissoudre un certain nombre de corps, tels que l'iode, le phosphore ordinaire, l'hydrate de chloral, l'acide picrique, le glucose, le camphre, les chlorures de carbone, le sulfure de carbone. Il est au contraire sans action sur les oxydes métalliques; les résines y sont inso-

lubles. Gore a constaté, en outre, l'insolubilité du charbon, du bore, du silicium, du soufre, du sélénium, du zinc, du cuivre, du fer, du magnésium.

Certains corps, en présence du cyanogène liquéfié, subissent des transformations non étudiées : l'iodure cuivreux devient rouge vermillon, le carbonate d'ammoniaque brun, les alcalis donnent naissance également à un composé brun.

Pour étudier ces solubilités, Gore se servait de cyanure de mercure parfaitement sec et pulvérisé qu'il chauffait dans un verre épais dont une extrémité se recourbait en V. C'était dans le coude inférieur qu'il plaçait la substance sur laquelle il voulait opérer. L'appareil était ensuite fermé par un fort tampon de gutta-percha : il chauffait le cyanure de mercure et refroidissait l'autre extrémité de l'appareil ; le cyanogène venait s'y condenser en contact avec le corps dont on essayait la solubilité.

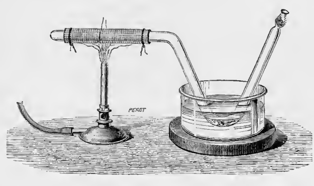


Fig. 64.

Le cyanogène liquéfié est transparent, incolore et très mobile ; son poids spécifique à 17°,2 est 0,866 (Faraday) ; son pouvoir réfringent, 1,316 (Brewster). Il ne conduit pas l'électricité. Kemp a inutilement employé pour le décomposer une pile de trois cents éléments.

Le cyanogène peut être liquéfié en le faisant arriver à la pression ordinaire dans un vase plongeant dans de l'éther soumis à une évaporation rapide (Loir et Drion).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

1. *Action de la chaleur.* — Le cyanogène n'est pas décomposé au rouge par l'action de la chaleur seule. Mais tandis que l'or et le platine sont sans action sur ce gaz, dans les mêmes conditions, le fer le décompose et on le trouve à la fin de l'expérience couvert de charbon : il est en même temps devenu cassant, sans avoir subi d'ailleurs d'autre modification permanente. Ceci rappelle la décomposition de l'ammoniaque par le fer au rouge : le fer devient cassant, mais il n'a pas subi de combinaison permanente.

2. *Action de l'électricité.* — L'*arc électrique*, traversant une atmosphère de cyanogène, donne, si ce gaz est pur, de l'azote et un épais dépôt de charbon. Une

série d'étincelles décompose aussi ce gaz en ses éléments ; mais bientôt la décomposition s'arrête. Il s'est formé entre les deux pôles un pont tubulaire de carbone à l'intérieur duquel jaillit l'étincelle. Ce pont protège alors le reste du gaz de la décomposition, si l'on n'a pas soin de le rompre par quelques secousses données à l'appareil.

L'*effluve électrique* transforme partiellement le cyanogène en produits polymères.

3. *Action de l'oxygène et des corps oxydants.* — Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre caractéristique ; mélangé à deux fois son volume d'oxygène, il détone sous l'influence d'une élévation de température, en donnant deux fois son volume d'acide carbonique et une fois son volume d'azote :

$$C^2Az + 4O = Az + 2CO^2.$$

On a fait un certain nombre d'expériences sur l'inflammation de ce mélange détonant par l'éponge de platine. Froide, elle n'exerce pas d'action ; chaude, elle devient incandescente et forme de l'acide carbonique (Wöhler.) A 290°, elle n'a pas d'action, mais, vers la température du ramollissement du verre, le cyanogène brûle (W. Henri). Le cyanogène, mêlé à de l'air, donne, en présence d'une spirale de platine chauffée, des vapeurs nitreuses.

Bunsen, dans ses recherches sur l'affinité chimique, a étudié les produits de la combustion incomplète de divers gaz, et entre autres du cyanogène. Avec ce gaz, les expériences présentaient une difficulté particulière, en ce sens qu'au point de vue où il se plaçait pour étudier les rapports des volumes d'oxyde de carbone et d'acide carbonique formés, il devait éviter l'oxydation simultanée de l'azote qui se produit dans ces expériences quand on n'emploie pas certaines précautions. Il ajoutait à un volume connu de cyanogène de l'oxygène et de l'air en proportions telles que le mélange ne fût pas inflammable, mais fût voisin de la limite où il le devenait. Il lui suffirait alors, pour rendre ce mélange inflammable, de le comprimer légèrement. En réduisant le volume d'un quart dans une expérience, il put faire brûler ainsi un mélange d'abord inflammable. Il trouva que lorsque les proportions de gaz employés étaient comprises entre certaines limites, les rapports des volumes d'azote, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique formés étaient entre eux comme les nombres 3,2,4. Puis, lorsque ces limites étaient dépassées, les rapports des divers gaz de la combustion variaient brusquement, mais étaient toujours simples. La difficulté d'éviter l'oxydation de l'azote l'empêcha de bien préciser ces limites comme il l'avait fait pour d'autres gaz.

L'*acide hypochloreux* donne à froid, avec le cyanogène, de l'acide carbonique, de l'azote, du chlore, du chlorure de cyanogène et parfois aussi du chlorure d'azote et de l'acide cyanique (Balard).

Le sulfate manganique est réduit par le cyanogène ; il se forme du sulfate manganeux, il se dégage de l'acide carbonique et de l'azote (Berzélius).

4. *Soufre.* — Gay-Lussac a vaporisé du soufre dans une atmosphère de cyanogène sans observer de combinaison ; il en est de même du phosphore et de l'iode.

5. *Chlore.* — Un mélange de chlore et de cyanogène, parfaitement secs, ne donne

aucune combinaison, même sous l'influence des rayons solaires ; mais si le mélange est humide, il se produit au soleil une huile jaunâtre qui paraît être un mélange de chlorure de carbone et de chlorure d'azote ; il se dépose en même temps une substance blanche, solide, d'une odeur aromatique.

6. *Hydrogène* et *corps hydrogénants*. — En dirigeant un mélange fait rigoureusement à volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène à travers un tube étroit chauffé à 500 ou 550, on obtient des traces d'acide cyanhydrique : le rapport de l'hydrogène libre au mélange total n'est plus que de 47 à 48 pour 100. La réaction est plus complète si on chauffe pendant plusieurs heures le mélange des deux gaz à la même température, en tubes scellés. Le tube ouvert sur le mercure a diminué de 1/7 (il s'est formé un peu de paracyanogène ; c'est lui qui répond à cette disparition). Le reste, traité par la potasse, est absorbé, moins un septième qui est de l'hydrogène pur et qui correspond au paracyanogène formé.

Soumis à l'action de l'effluve électrique, ces deux gaz se combinent (Boillot).

A froid, un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique donne avec le cyanogène le composé $C^4Az^2H^8$; c'est un corps doué de propriétés basiques ; c'est l'éthylène diamine (Fairley).

Lorsqu'on chauffe du cyanure de mercure dans un courant d'acide iodhydrique anhydre, il se forme de l'ammoniaque et du protocarbure d'hydrogène (Berthelot) :

$$C^2Az + 7H = AzH^3 + C^2H^4 ;$$

il y a fixation d'hydrogène à la fois sur les deux éléments.

Le gaz *iodhydrique* sec décompose au rouge sombre le cyanogène en ses éléments (Berthelot).

A froid, on obtient avec l'acide iodhydrique concentré de l'oxamide et de l'oxalate d'ammoniaque par une simple fixation d'eau sur le cyanogène :

$$2C^2Az + 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4$$
$$2C^2Az + 4H^2O^2 = C^4H^8Az^2O^8.$$

(Schmitt et Glutz.)

A la température d'ébullition d'une dissolution concentrée d'acide iodhydrique, on fait passer un courant de cyanogène, et il se forme du glycocolle $C^4H^5AzO^4$ que l'on peut séparer en évaporant d'abord la liqueur de façon à chasser l'acide iodhydrique ; on reprend par l'eau en faisant bouillir avec de l'hydrate de plomb qui chasse l'ammoniaque ; on se débarrasse enfin du plomb par la méthode ordinaire, en le précipitant par l'hydrogène sulfuré :

$$2C^2Az + 5HI + 2H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + HI, AzH^3 + I^4.$$

(Emmerling, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, p. 1351.)

A une plus haute température, vers 280°, l'acide iodhydrique en excès (solution saturée à 0°) donne avec le cyanogène de l'ammoniaque et de l'hydrure d'éthylène (Berthelot) :

$$2C^2Az + 12HI = 12I + C^4H^6 + 2AzH^3.$$

7. *Métaux*. — Action du *potassium*. — Elle est lente à la température ordinaire,

à cause de l'enduit protecteur formé par le cyanure produit à la surface de ce métal, mais, en chauffant, la réaction se produit avec incandescence et tout le cyanogène est fixé. Si le gaz est impur et contient des vapeurs d'acide cyanhydrique, il reste de l'hydrogène.

M. Berthelot a étudié l'action du cyanogène sur divers métaux, entre autres le zinc, le cadmium et le fer. Le zinc est attaqué à froid après plusieurs jours de contact. A 100°, après 3 ou 4 heures, on peut manifester la présence du cyanure de zinc et celle du cadmium; il ne se fait rien à froid, mais à 100° on observe une réaction. Avec le mercure on n'obtient rien.

Le fer détermine sous l'influence de la chaleur rouge la décomposition du gaz en ses éléments ; il reste d'ailleurs inaltéré, mais il est devenu cassant. Le cuivre, l'or, le platine sont sans action.

8. *Action de l'eau.* — La première action de l'eau sur le cyanogène consiste dans la dissolution de ce gaz. A 20° un volume d'eau dissout environ 4 volumes et demi de cyanogène, mais la dissolution abandonnée à elle-même devient, en peu de jours, jaune, puis brune. Elle perd son odeur piquante et laisse bientôt déposer des flocons bruns d'acide azulmique. Les principales recherches faites à ce sujet sont dues à Vauquelin[1], à Wöhler[2] et à Pelouze et Richardson[3]. Vauquelin indique, parmi les produits de cette décomposition du cyanogène par l'eau, le carbonate et le cyanhydrate d'ammoniaque. Il a obtenu en outre divers cristaux d'espèces variées qui semblent être un mélange d'oxalate d'ammoniaque, d'urée et d'un autre produit peu étudié. Ce dernier, jaune orangé, est inodore et sans saveur ; chauffé, il dégage de l'eau, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et produit un sublimé blanc.

Wöhler a le premier bien démontré la présence de l'urée dans ces décompositions, en faisant passer du cyanogène à plusieurs reprises dans une solution déjà altérée de ce gaz, de façon à y accumuler les produits de décomposition. Il obtint ainsi de l'urée mélangée à deux autres substances qu'il obtint cristallisées et dont l'une était un sel ammoniacal (de l'oxalate?).

Pelouze et Richardson ont obtenu dans une dissolution altérée, d'abord des flocons d'acide azulmique $C^8Az^4H^4O^4$, puis dans la liqueur filtrée un mélange d'acide carbonique, d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, et enfin, par évaporation, un résidu jaune pâle d'où ils ont extrait de l'urée au moyen de l'alcool ; la partie insoluble dans ce dissolvant était de l'oxalate d'ammoniaque.

Ces diverses réactions peuvent être exprimées par les formules suivantes : la production de l'acide azulmique résulte de la fixation de 4 équivalents d'eau sur 4 équivalents de cyanogène :

$$4C^2Az + 4HO = C^8Az^4H^4O^4.$$

La formation de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'oxalate d'ammoniaque et de l'urée peut s'exprimer par la formule suivante :

$$10C^2Az + 20HO = 4CO^2 + 4C^2AzH + C^4(AzH^4)^2O^8 + 2C^2Az^2H^4O^2.$$

1. Vauquelin, *Ann. Chim. Phys.*, 9, 113.
2. Wöhler, *Pogg.*, 15, 627.
3. Pelouze et Richardson, *Ann. Pharm.*, 26, 63.

Ces formules ne font d'ailleurs que démontrer la possibilité d'obtenir ces différents corps au moyen du cyanogène et de l'eau. Mais en réalité certains des produits de la décomposition peuvent résulter d'actions secondaires. L'acide carbonique et l'ammoniaque, par exemple, peuvent être considérés comme résultant de la décomposition de l'acide cyanique, formé d'abord par la simple addition au cyanogène des éléments de l'eau, $2C^2Az + H^2O^2 = C^2AzH + C^2AzHO^2$. On voit en effet que l'acide cyanique se décompose facilement en prenant de l'eau en ces deux corps. D'ailleurs une partie de l'acide cyanique non décomposé s'unit à l'ammoniaque ainsi formée, pour donner du cyanate d'ammoniaque, puis de l'urée par une simple transformation isomérique. La présence de l'oxalate d'ammoniaque s'explique par l'addition directe de l'eau,

$$C^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^4(AzH^4)^2O^8.$$

L'acide azulmique peut être considéré soit comme un produit d'addition de l'eau et du cyanogène,

$$4C^2Az + 4HO = C^8Az^4H^4O^4,$$

soit comme résultant plutôt de l'action du cyanogène sur l'ammoniaque. Cette seconde façon d'envisager la question est peut-être la meilleure. On a remarqué, en effet, que cet acide se forme dans l'action du cyanogène sur une dissolution aqueuse d'ammoniaque, et en proportions d'autant plus considérables que cette dissolution est plus riche en gaz ammoniac.

L'alcool et l'éther qui dissolvent aussi le cyanogène exercent sur ce corps des actions analogues. La dissolution s'altère et cela d'autant plus vite, ainsi que l'on pouvait le concevoir, que ces corps renferment plus d'eau. Cependant l'alcool et l'éther anhydre, dans lesquels on a fait passer du cyanogène parfaitement sec, présentent au bout d'environ huit mois un dépôt brun foncé; en même temps l'odeur piquante du cyanogène est remplacée par celle de l'acide cyanhydrique; la solution contient, en outre, une proportion considérable d'urée; il s'y trouve aussi de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. La présence de l'air active cette décomposition.

Certains corps, ajoutés à l'eau dans laquelle on dissout le cyanogène, peuvent déterminer la fixation de l'eau d'une façon plus rapide. Liebig a observé qu'en présence de l'aldéhyde, l'eau laisse déposer de l'oxamide et en même temps l'eau mère contient une combinaison de ce corps et d'aldéhyde. M. Berthelot[1] a obtenu, en faisant passer du cyanogène dans de l'alcool contenant de l'aldéhyde provenant de son oxydation, un composé $C^{12}H^{10}Az^4O^8$, qui paraît être une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide avec élimination d'eau suivant les proportions suivantes :

$$2C^4H^4Az^2O^4 + C^4H^4O^2 = C^{12}H^{10}Az^4O^8 + H^2O^2.$$

9. *Action de l'acide sulfhydrique.* — Le cyanogène et l'acide sulfhydrique secs ne se combinent pas. En présence de l'eau, ils donnent deux combinaisons formées l'une à volumes égaux, c'est le monosulfhydrate, et l'autre par deux volumes d'acide sulfhydrique avec un volume de cyanogène, c'est le bisulfhydrate. Gay-Lussac a indiqué qu'un volume de cyanogène s'unit à un volume et demi d'acide sulf-

1. Berthelot, *C. R.*, t. LVI, p. 1170.

hydrique ; ce serait, soit un mélange des deux précédents, soit un composé particulier.

Le monosulfhydrate et le bisulfhydrate se forment dans les mêmes conditions, mais suivant que l'un ou l'autre des deux gaz se trouve en excès.

Monosulfhydrate de cyanogène. $C^4Az^2H^2S^2$. — On fait arriver, pour l'obtenir, un mélange d'acide sulfhydrique et de cyanogène, ce dernier en excès, dans un ballon dont les parois ont été humectées d'eau. Il se dépose alors de longues aiguilles légèrement jaunâtres. On les purifie et on les rassemble plus facilement en mettant ensuite dans le ballon un peu d'éther. Ce corps s'y dissout et, par une évaporation ménagée de l'éther, il cristallise.

C'est un corps jaune, inodore, d'une saveur piquante et amère, sans action sur le tournesol. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et surtout dans l'éther. Sa dissolution aqueuse s'altère à la longue, en déposant des flocons bruns (acide azulmique ?) et de l'acide cyanhydrique. Les alcalis le décomposent à l'ébullition en donnant, d'une part, un sulfure et, de l'autre, les produits d'altération du cyanogène dans ces conditions, c'est-à-dire de l'oxalate d'ammoniaque. Il se forme aussi un sulfocyanate et un cyanure.

L'acétate de plomb, traité par une dissolution de monosulfhydrate de cyanogène, donne au bout de quelque temps un précipité de sulfure de plomb. Les sels de cuivre sont aussi précipités. L'azotate d'argent est décomposé ; il se forme de suite un précipité de sulfure d'argent et il se dégage du cyanogène. Les sels de mercure, d'or, de palladium sont précipités.

Bisulfhydrate de cyanogène C^4Az^2,H^4S^4. — Pour l'obtenir on fait arriver simultanément un courant des deux gaz, cyanogène et acide sulfhydrique ; ce dernier en excès, dans de l'eau ou mieux dans de l'alcool. Il se dépose alors bientôt des cristaux orangés que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Ils sont décomposés en partie par la chaleur ; une autre portion se sublime. Il se forme dans cette décomposition un dépôt de charbon et du sulfhydrate d'ammoniaque.

Le chlore ne le décompose pas à la température ordinaire ; à chaud, il donne du chlorure de soufre.

L'acide sulfureux est sans action. L'acide chlorhydrique gazeux ne l'attaque pas à 100°. Mais à cette température, en présence de l'eau, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'oxalate d'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique ; avec une solution concentrée on obtient à la température ordinaire de l'oxalate d'ammoniaque et de l'oxamide. L'acide sulfurique concentré dissout ces cristaux ; l'eau reprécipite le composé de cette dissolution. L'acide nitrique bouillant oxyde ce composé en donnant de l'acide sulfurique.

L'ammoniaque n'a pas d'action, ni à l'état gazeux ni à l'état dissous. La potasse caustique en solution concentrée, à froid, dissout le bisulfhydrate de cyanogène sans altération ; à chaud, elle le décompose en donnant un cyanure, un sulfure et un sulfocyanate :

$$C^4H^4Az^2S^4 + 2KO,HO = C^2AzH + C^2AzS,HS + 2KS + 2H^2O^2.$$

Avec la potasse étendue, le cyanogène, mis en liberté, prend les éléments de l'eau, de sorte que l'on a un oxalate et un sulfure :

$$C^4H^4Az^2S^4 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^4H^2O^8 + 2H^2S^2.$$

La solution aqueuse de ce corps donne avec les dissolutions métalliques divers précipités.

Avec l'acétate de plomb en solution alcoolique, on obtient le composé $C^4H^2Pb^2Az^2S^4$. La chaleur altère ce corps. Si on le fait bouillir avec de l'eau, il se forme du sulfure de plomb, il se dégage du cyanogène et en même temps une certaine quantité de bisulfhydrate est régénérée et elle reste en dissolution.

Avec l'azotate d'argent on a un précipité peu stable; il se dédouble, par une faible chaleur, en sulfure d'argent et cyanogène gazeux.

10. *Action des acides sur le cyanogène.* — Nous avons déjà étudié l'action de l'acide sulfhydrique et de l'acide iodhydrique sur le cyanogène. Le premier donne des produits d'addition, le second n'agit que comme une source d'hydrogène, et comme en se décomposant cet acide dégage de la chaleur, il fournit de l'hydrogège plus capable de réagir que l'hydrogène libre, par suite de l'énergie qui accompagne sa mise en liberté et qui se trouve disponible. L'action de l'acide hypochloreux a été étudiée à propos de l'oxygène, ce corps agissant, en effet, principalement comme fournissant de l'oxygène ; on obtient, dans ces conditions, soit de l'acide carbonique, soit de l'acide cyanique, suivant que l'on opère ou non en présence de l'eau. Nous avons vu en outre les produits chlorés qui accompagnent ces corps.

Les acides, en général, donnent avec le cyanogène des produits d'addition de l'eau au cyanogène. Par exemple, une dissolution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique donne d'abord de l'oxamide, puis de l'acide oxalique et de l'ammoniaque suivant les réactions :

$$C^4Az^2 + 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4,$$
$$C^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^4H^2O^8 + 2AzH^3 = C^4(AzH^4)^2O^8.$$

En présence de l'alcool, l'acide chlorhydrique agit différemment : quand on fait passer un courant de cyanogène à travers une solution saturée d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu, il se forme un précipité blanc cristallin de chlorhydrate d'ammoniaque pur. Cette réaction s'effectue avec grand dégagement de chaleur. Lorsque l'alcool n'est pas saturé d'acide chlorhydrique, il se produit de l'oxamide, comme dans le cas d'une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, le liquide qui surnage l'oxamide contient de l'éther oxalique et de l'éther formique. Voici comment on peut mettre la présence de ces deux éthers en évidence, dans les eaux mères. On se débarrasse de l'éther oxalique par l'ammoniaque, qui donne de l'oxamide, que l'on sépare par filtration. La liqueur filtrée est alors acidifiée par l'acide sulfurique ; on distille, et l'éther formique est ainsi recueilli dans le récipient; on le sépare de l'eau au moyen du chlorure de calcium ; la couche qui se sépare est alors saponifiée par un alcali et l'on distille de nouveau en ajoutant de l'acide sulfurique. Le liquide qui passe à la distillation possède les propriétés de l'acide formique.

Pinner et Klein ont obtenu en outre de l'uréthane $C^6AzH^7O^4$ et un composé

$$C^{12}Az^2H^{12}O^4,2HCl,$$

que l'on peut considérer comme un chlorhydrate d'éther oxalique imidé. Ce composé fond à 25°, bout à 170°, et se décompose par l'eau en uréthane, acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque. L'alcool isobutylique agit de même et donne de l'isobutyluréthane.

11. *Action de l'ammoniaque.* — L'action du gaz ammoniac sur le cyanogène a été étudiée par Gay-Lussac, puis par Jacobsen et Emmerling[1]. Les deux gaz secs, mis en présence, se combinent peu à peu. On observe une contraction considérable; il se forme, en même temps, un nuage blanc ; puis, sur les parois de l'éprouvette, il se dépose une matière solide brune dont la composition correspond à un produit d'addition de volumes égaux de cyanogène et d'ammoniaque :

$$(C^2Az)^2 + AzH^3 = C^4H^3Az^3.$$

Jacobsen et Emmerling lui donnent le nom d'hydrazulmine. Ce composé se dissout en donnant des solutions fluorescentes. Cette fluorescence est violette, mais si l'on ajoute de la potasse ou de l'acide sulfurique et si l'on chauffe doucement, la liqueur présente une fluorescence vert foncé. Il se décompose par la chaleur en donnant un résidu de paracyanogène. Avec l'eau, on obtient de l'ammoniaque et des flocons bruns identiques à ceux que l'on obtient par la décomposition spontanée de la solution aqueuse de cyanogène (acide azulmique); mais ces auteurs lui donnent une formule un peu différente ($C^8H^5Az^5O^2$) de celle que lui avaient assignée Pelouze et Richardson.

Avec l'ammoniaque en dissolution dans l'eau, on obtient les mêmes produits qu'avec l'eau, mais les proportions des composés formés diffèrent. On peut obtenir ainsi des quantités notables d'acide azulmique.

Il se forme en même temps de l'oxamide, de l'acide oxamique, de l'oxalate d'ammoniaque.

L'acide azulmique se convertit à son tour, par une ébullition prolongée avec l'eau, en une matière jaune fluorescente que Jacobsen et Emmerling regardent comme la même que le composé obtenu par Liebig et Wöhler au moyen de l'acide urique, l'acide mycomélique :

$$C^8H^5Az^5O^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^4Az^4O^4.$$

L'acide azulmique, sous l'influence d'agents oxydants tels que le permanganate de potasse et l'acide nitrique, échange deux équivalents d'hydrogène pour deux d'oxygène :

$$C^8H^5Az^5O^2 + O^4 = \underset{\text{Azoxulmoxine.}}{C^8H^3Az^5O^4} + H^2O^2.$$

Ce composé est jaune rougeâtre, insoluble dans l'eau. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution rappelant le verre d'urane par sa belle fluorescence verte.

Jacobsen et Emmerling[1] représentent la constitution du paracyanogène, de l'hydrazulmine, de l'acide azulmique, de l'acide mycomélique et de l'azoxulmoxine par les formules :

1. Jacobsen et Emmerling, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1871, p. 949.

```
  / ȻAz          / ȻAz           / ȻAz          / ȻAz          / ȻAz
Ȼ              Ȼ—AzH²          Ȼ—ƟH           Ȼ—ƟH           Ȼ—ƟH
|\\ Az         | \ AzH           \ AzH          \ AzH          \ Az \
|    |         |    |               |              |              |
|// Az         | / AzH           / AzH          / AzH          / Az /
Ȼ              Ȼ—AzH²          Ȼ—AzH²         Ȼ—ƟH           Ȼ—AzH²
  \ ȻAz          \ Ȼaz           \ ȻN           \ ȻAz          \ ȻAz
```

Paracyanogène. Hydrazulmine. Acide azulmique. Acide mycomélique. Azoxulmoxine.

Avec les ammoniaques composées de la série aromatique, le cyanogène donne des produits d'addition. On a ainsi, avec l'aniline, le composé $C^4Az^2(C^{12}H^7Az)^2$:

$$2C^2Az + 2(C^{12}H^7Az) = C^4Az^2(C^{12}H^7Az)^2.$$

On obtient aussi par l'action du cyanogène sur l'aniline un autre composé, bien cristallisé, doué de propriétés basiques et qui a pour formule $C^{42}H^{17}Az^5$. Cette base, ou plutôt un isomère de cette base, se forme aussi dans l'action du cyanogène sur la triphénylguanidine. Cette base, au contact de l'acide chlorhydrique, se transforme en oxalyltriphénylguanidine $C^{52}H^{15}Az^3O^4$, qui se dédouble facilement en aniline et acide diméthylparabanique. La dicrésylguanidine donne avec le cyanogène un composé cristallisé qui a pour formule $C^{30}H^{17}Az^4,2C^2Az$.

12. *Action des oxydes métalliques.* — Les alcalis dissous absorbent le cyanogène en donnant une dissolution incolore, tant que ce dernier gaz ne se trouve pas en excès. Cette dissolution, traitée par de l'eau de baryte, ne donne pas de précipité de carbonate de baryte, même si on la chauffe ; elle ne donne pas non plus dans ces conditions de gaz ammoniac ; mais, si on la traite par un acide fort, il se dégage de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque ensuite, si on fait bouillir la liqueur avec un excès d'alcali. Gay-Lussac, qui a découvert ces faits, a remarqué que les volumes de ces gaz étaient les suivants : il a trouvé que, pour un volume de cyanogène employé, on recueillait un volume d'acide carbonique, un volume de vapeur d'acide cyanhydrique et un volume de gaz ammoniac. Il expliquait ces résultats en admettant qu'il se formait une combinaison de cyanogène avec l'alcali, un *cyanure d'alcali*. Il restait inaltéré si l'on faisait bouillir la liqueur. Mais, après avoir traité la dissolution par un acide qui prenait l'alcali, le cyanogène, mis en liberté, donnait naissance aux trois gaz observés par sa réaction sur l'eau :

$$\underset{4\ \text{vol.}}{2C^2Az} + 4HO = \underset{4\ \text{vol.}}{C^2AzH} + \underset{4\ \text{vol.}}{2CO^2} + \underset{4\ \text{vol.}}{AzH^3}.$$

En réalité, dans ce cas, comme avec le chlore, on obtient un cyanure et un cyanate. Après l'addition d'un acide fort, l'acide cyanique est mis en liberté et se décompose en acide carbonique et ammoniaque :

$$KO,C^2AzO + HO,SO^3 + 2HO = KO,SO^3 + AzH^3 + 2CO^2.$$

En même temps, il se dégage de l'acide cyanhydrique par l'action de l'acide sur le cyanure formé simultanément.

Vauquelin indique que même sans ajouter d'acide à la dissolution on trouve de l'ammoniaque, que l'on peut reconnaître à l'odeur ou même avec un papier de tour-

nesol. L'explication reste la même et l'on doit attribuer la présence de ce gaz à une légère décomposition du cyanate alcalin.

Lorsque l'on fait passer un excès de cyanogène dans une dissolution alcaline, la liqueur brunit de plus en plus ; elle laisse bientôt déposer des flocons bruns d'un azulmate alcalin.

L'oxyde de mercure agit comme les alcalis sur le cyanogène. Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de mercure et qu'on abandonne la liqueur à elle-même, elle perd son odeur, et reforme encore un dépôt brun d'acide azulmique (résultant de l'action du cyanogène sur l'eau). Le liquide chauffé dégage du carbonate d'ammoniaque; si on le laisse refroidir, après l'avoir suffisamment concentré, il donne du cyanure de mercure et un autre composé (cyanate ou oxycyanure de mercure?) indiqué par Vauquelin. Ce corps cristallisé en tables à quatre pans à arêtes souvent tronquées; traité par l'acide chlorhydrique, il dégage de l'acide cyanhydrique, provenant, peut-être, de ce qu'un peu de cyanure de mercure peut se trouver mélangé avec lui. Il se dissout dans l'eau plus rapidement que le cyanure de mercure; sa solution traitée par la potasse ne donne pas de précipité ; en résumé les observations de Vauquelin ne permettent pas de savoir quels sont ces cristaux[1].

Le minium et le bioxyde de manganèse, en suspension dans l'eau, absorbent le cyanogène. Les dissolutions traitées par un acide dégagent de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, mais pas d'acide cyanhydrique. Il paraît se former dans ces conditions seulement des cyanates.

Si l'on fait passer un courant de cyanogène sur du carbonate de potasse chauffé au rouge, il se forme comme avec un alcali, un cyanure et un cyanate avec dégagement d'acide carbonique.

13. *Action du cyanogène sur les composés organiques.* — Avec un certain nombre de matières organiques, le cyanogène se comporte comme les corps haloïdes, en donnant naissance à des composés substitués. Si l'on dirige à travers un tube chauffé au rouge un courant de cyanogène, chargé de vapeurs de benzine, on trouve, dans les produits condensés, de l'acide prussique et des benzines monocyanées et bicyanées, résultant des réactions suivantes :

$$C^{12}H^6 + Cy^2 = C^{12}H^5Cy + HCy$$
$$C^{12}H^6 + Cy^4 = C^{12}H^4Cy^2 + 2HCy.$$

On obtient, de même, avec la naphtaline, de la naphtaline cyanée ou naphtonitrile. Mais l'étude de ces corps sera faite à propos de chacun des composés organiques dont ils sont dérivés et j'y renvoie le lecteur; je ne puis qu'indiquer ces réactions, parallèles à celles des corps haloïdes sur la benzine.

Par l'action du cyanogène sur l'acide acétique cristallisable, Beketof (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1870, p. 872) a obtenu un composé cristallisé résultant de la fixation d'un équivalent d'eau sur le cyanogène. L'acide acétique cristallisable absorbe environ 80 fois son volume de cyanogène. Cette dissolution

1. Voir plus loin (acide cyanhydrique : préparation par le cyanure de mercure) une impureté de ce sel, le cyanure double de mercure et d'ammonium qui peut se former dans ces conditions.

chauffée, en tubes scellés, à 100° pendant plusieurs heures, puis abandonnée à elle-même pendant plusieurs mois, a été ensuite évaporée sur de la chaux vive. Il s'est déposé des cristaux ayant pour formule $C^4Az^2H^2O^2$. Leur décomposition par la chaleur est remarquable ; elle donne de l'acide cyanurique et de l'acide cyanhydrique :

$$3(C^4H^2Az^2O^2) = (C^2AzO,HO)^3 + 3C^2Az,H.$$

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther : ils fondent vers 60°. Leur dissolution, chauffée à 50° avec de l'azotate d'argent, donne du cyanure d'argent, de l'azotate d'ammoniaque et de l'acide carbonique ; une molécule d'eau intervient dans cette réaction :

$$C^4Az^2H^2O^2 + H^2O^2 + AgO^2,AzO^5 = AgC^2Az + C^2O^4 + AzH^4O,AzO^5.$$

M. Schutzenberger a obtenu un composé ayant pour formule $C^4H^3CyO^4$, qui a la formule d'un acide acétique cyané, mais que l'on doit plutôt considérer comme du cyanate d'acétyle ou plutôt comme de la carbacétamide $\left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^3O \end{matrix} \right.$. Aussi je me borne à signaler ici l'existence de ce composé que M. Schutzenberger a préparé au moyen du cyanate et du chlorure d'acétyle.

Action sur l'aldéhyde. — Dans le cours de son travail sur la formation de l'acide tartrique au moyen du lactose et de la gomme, Liebig a essayé de faire de l'acide malique par l'action de l'aldéhyde sur le cyanogène dissous dans l'eau. Voici comment il opérait : 2 litres d'eau étaient saturés de cyanogène et traités par 155cc d'aldéhyde, le flacon était ensuite abandonné dans un endroit frais ; peu à peu, la liqueur, d'abord limpide et incolore, donnait naissance à une masse de croûtes blanches : c'était de l'oxamide.

Suivant Liebig, le cyanogène paraissait se convertir entièrement en oxamide, en se combinant aux éléments de l'eau, et l'aldéhyde ne semblait avoir agi qu'à la manière d'un ferment. Il traita l'eau mère, qui avait déposé l'oxamide, à plusieurs reprises par le cyanogène et, chaque fois, il obtint un nouveau dépôt d'oxamide aussi abondant que les précédents. Il remarqua que cette eau mère se comportait comme si elle renfermait une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide se décomposant à l'ébullition[1]. En effet, l'aldéhyde ne distille que lentement lorsqu'on fait bouillir l'eau mère, et il se dépose en même temps une masse volumineuse d'oxamide en cristaux ténus. Cependant l'aldéhyde paraît altérée en partie, la dernière portion qui passe à la rectification possède l'odeur de l'acroléine et une consistance huileuse[2].

M. Berthelot et Péan de Saint-Gilles[3] ont obtenu par l'action du cyanogène sur l'aldéhyde un produit de composition plus complexe. L'aldéhyde dont ils se servaient provenait de la condensation directe des produits les plus volatils qu se forment dans l'action de l'alcool sur l'acide sulfurique et le bichromate de potasse.

1. C'est probablement cette combinaison que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles isolèrent plus tard et dont nous parlons un peu plus loin.
2. Liebig, *Chem.*, 3e série, LVIII, p. 463.
3. *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, t. I, p. 382.

Ce composé, consistant principalement en aldéhyde, étant saturé de cyanogène, laissait déposer un abondant précipité blanc, ressemblant assez à l'oxamide, mais en différant par sa composition : il avait pour formule $C^{12}H^{10}Az^{4}O^{8}$. Ces savants le regardent comme une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide, effectuée avec élimination d'eau :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{4}H^{4}Az^{2}O^{4} - H^{2}O^{2}.$$

Cette combinaison n'est d'ailleurs pas un fait isolé dans l'histoire de l'aldéhyde ; on connaît des combinaisons analogues formées par ce corps avec l'alcool, l'acide acétique, etc., également avec élimination d'eau :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2}$$
$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{4}H^{4}O^{4} - H^{2}O^{2}.$$

Action sur la codéine. — Cette action a été étudiée par Anderson[1]. Quand on fait passer un courant de cyanogène dans une solution alcoolique de codéine, le gaz est absorbé rapidement et la liqueur se colore en jaune, puis en brun. Abandonnée à elle-même, elle dépose peu à peu des cristaux ; on les jette alors sur un filtre et on les lave avec une petite quantité d'alcool. On les dissout ensuite dans un mélange d'alcool et d'éther, d'où ce nouveau corps se dépose en cristaux incolores ou faiblement colorés en jaune. Ces cristaux sont de la dicyanacodéine $C^{36}H^{21}AzO^{6},2C^{2}Az$, qui appartient à la même classe de combinaison que la cyaniline. Seulement la codéine est conjuguée, dans cette combinaison, avec deux équivalents de cyanogène, tandis que l'aniline ne se combine qu'à un seul équivalent de cyanogène pour former la cyaniline. La dicyanocodéine se dissout dans l'alcool absolu à chaud ou dans un mélange d'alcool et d'éther et se sépare par refroidissement, sous forme de petites lamelles hexagonales très brillantes. Elle est très peu soluble dans l'eau. Les dissolutions se décomposent par évaporation et laissent un résidu de codéine. L'acide chlorhydrique paraît former un sel cristallisable avec la dicyanocodéine, mais ce sel est très instable et laisse dégager de l'acide cyanhydrique après peu de temps.

L'action du cyanogène sur les acides amidés est différente suivant qu'elle a lieu en solutions alcooliques ou en présence de l'eau : l'acide amidobenzoïque dissous dans l'alcool s'unit au cyanogène pour donner le dicyanure d'acide métamidobenzoïque $C^{14}H^{7}AzO^{4},2C^{2}Az$, l'acide hémicyanamidobenzoïque $C^{28}H^{13}Az^{2}O^{8},C^{2}Az$ et le cyanate d'amidobenzoate d'éthyle $C^{14}H^{6}AzO^{4},C^{4}H^{5},C^{2}AzO$. L'étude de ces composés rentre dans celle de l'acide benzoïque.

L'acide anthranilique donne avec le cyanogène des dérivés de substitution tels que l'éther cyananthranilique ; celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique, donne l'acide cyananthranilique. Cette réaction a lieu ainsi en solutions alcooliques.

En solutions aqueuses, on obtient avec l'acide métamidobenzoïque, comme dans le cas précédent, du dicyanure d'acide métamidobenzoïque, mais on n'obtient pas les deux autres produits dont nous avons parlé, on obtient à leur place l'acide cyanocarbimidoamidobenzoïque,

$$C^{18}H^{7}Az^{3}O^{4}.$$

1. Anderson, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. XXXIV, p. 499.

De même, en solution aqueuse, l'acide anthranilique donne avec le cyanogène un produit d'addition que Griess[1] considère comme du dicyanamidobenzoyle,

$$\begin{array}{lll} AzH & — C^{12}H^4 — & C^2O^2 \\ | & & | \\ C^2Az & ———— & C^2O^2 \\ | & & \\ C^2Az. & & \end{array}$$

Ce composé s'unit aux bases et aux acides.

L'albumine donne avec le cyanogène des produits de compositions très complexes. Lorsqu'on fait agir le cyanogène sur une solution d'albumine et qu'on abandonne la liqueur à elle-même, on obtient divers composés qui se précipitent ; ils sont insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans les solutions alcalines. Leurs formules sont, d'après Loew :

$$C^{144}H^{112}Az^{18}S^2O^{44},\ 2C^2Az,\ 3H^2O^2$$
$$C^{144}H^{112}Az^{18}S^2O^{44},\ 4C^2Az,\ 8H^2O^2$$
$$C^{144}H^{112}Az^{18}S^2O^{44},\ 8C^2Az,\ 16H^2O^2.$$

Données thermiques. — Cette chaleur de formation, d'abord calculée d'après les chaleurs de combustion du cyanogène et du carbone, a été déterminée de nouveau par M. Berthelot en faisant brûler le cyanogène en présence d'un excès d'oxygène dans une chambre de combustion en verre (fig. 000). On a vérifié que dans ces conditions il ne se formait pas d'oxyde de carbone, mais seulement de l'acide carbonique et une très faible quantité d'acide hypoazotique. Les gaz, au sortir de la chambre de combustion, étaient absorbés par des tubes en U contenant de la potasse dont l'augmentation de poids donnait la somme des poids de ces deux gaz. La potasse qu'ils contenaient était ensuite dissoute dans l'eau et l'on mesurait par un titrage au permanganate de potasse la quantité d'acide hypoazotique absorbée, en admettant qu'il s'était décomposé en acide azoteux et acide azotique. Cette quantité fut toujours très faible; cependant on en tint compte en retranchant du nombre observé la chaleur de formation de cet acide. Quant au cyanogène brûlé, il était calculé d'après le poids d'acide carbonique absorbé par les tubes à potasse. M. Berthelot a ainsi trouvé que l'on avait :

$$\begin{array}{lll} C^2 \text{ diamant} + Az = C^2Az \text{ gaz} & & -37^{c},5 \\ \phantom{C^2 \text{ diamant} + Az} = C^2Az \text{ dissous} & & -33^{c},9 \end{array}$$

Le rôle important que joue le cyanogène comme radical dans les combinaisons où il se comporte comme un corps simple, comme le chlore, le brome et l'iode, donnait à sa chaleur de formation un intérêt tout particulier. Cette quantité de chaleur absorbée considérable, cette provision d'énergie que font le carbone et l'azote pour constituer le cyanogène, expliquent la tendance que possède ce corps à jouer dans ses combinaisons postérieures le rôle d'un radical. Il met en liberté alors une partie de l'énergie emmagasinée lors de sa formation. Le carbone et l'azote ne s'unissent pas directement; c'est encore une conséquence de cette absorption de chaleur; mais un courant d'azote passant sur un mélange d'oxyde

1. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1878, p. 1985 et 2180.

comme la potasse et de charbon donne du cyanure de potassium suivant la réaction :

$$Az + 3C + KO,HO = KC^2Az + CO + HO;$$

cela tient à la grande chaleur de formation du cyanure de potassium depuis les éléments. La somme des chaleurs de formation depuis les éléments des divers corps qui entrent dans le premier membre de cette équation monte à $104^c,3$ et celle du deuxième membre à $67^c,6 + 12^c,9 + 34^c,5$ ou à 115^c, différence des deux $+ 10^c,7$, est positive ; aussi cette réaction s'effectue-t-elle.

Analyse du cyanogène. — Pour établir la composition du cyanogène, Gay-Lussac le faisait détoner dans un eudiomètre de Volta, avec deux fois et demie son volume d'oxygène. Il restait alors dans l'eudiomètre de l'azote, de l'acide carbonique et de l'hydrogène. On absorbait l'acide carbonique par une dissolution alcaline, et la diminution du volume gazeux donnait le volume de ce gaz. Pour déterminer l'azote, on ajoutait un excès d'oxygène et l'on opérait une nouvelle combustion; les $\frac{2}{3}$ du volume disparu représentaient le volume de l'hydrogène mis en excès. Si l'on retranchait cette quantité du volume observé après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, on avait le volume de l'azote. Gay-Lussac a trouvé dans plusieurs expériences que pour 100 volumes de cyanogène employés on obtenait de 195 à 200 volumes d'acide carbonique et de 94 à 98 volumes d'azote. Ces nombres sont entre eux sensiblement comme 2 est à 1. L'écart a été attribué par Gay-Lussac à la présence dans le gaz d'une petite quantité de vapeur d'acide cyanhydrique. On avait d'ailleurs dans ce procédé une vérification : l'oxygène resté en excès après la première explosion étant le $\frac{1}{2}$ du volume disparu après la deuxième, en ajoutant à ce volume le volume de l'acide carbonique qui contient, on le sait, son volume d'oxygène, on devait retrouver le volume d'oxygène ajouté. En réalité Gay-Lussac observa toujours une perte de 4 ou 5 pour 100 ; cela venait confirmer la présence de traces de vapeurs d'acide cyanhydrique dont l'hydrogène prenait une petite quantité dans la combustion.

De ces expériences, Gay-Lussac conclut la composition du cyanogène : 100 volumes de ce gaz donnant naissance par la combustion à 200 volumes d'acide carbonique, (contenant 100 volumes de vapeur de carbone) et à 100 volumes d'azote, il en résulte que le cyanogène est formé par l'union à volumes égaux et sans condensation de vapeurs de carbone et d'azote. La considération des densités vient confirmer l'analyse : la somme des densités de l'azote 0,972 et de la vapeur de carbone 0,8284 donne le nombre 1,8004, très voisin de la densité réelle de ce gaz, 1,806.

Paracyanogène. — Ce corps, qui a la même composition que le cyanogène, a été observé pour la première fois par Gay-Lussac dans la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur. Il a remarqué qu'il restait dans la cornue une matière noire charbonneuse de même composition que le cyanogène. Il trouva que cette matière n'était que le dixième environ du cyanogène total. Brown montra ensuite que l'on obtenait une plus grande quantité de ce corps en chauffant le cyanure dans des tubes scellés.

C'est à MM. Troost et Hautefeuille que l'on doit les expériences les plus précises sur le paracyanogène et sur ses rapports avec le cyanogène. Ils ont étudié la tension de transformation de ces corps. Ils préparaient le paracyanogène en chauffant à 440°, dans des tubes scellés d'une contenance d'environ 10 centimètres cubes, 5 grammes de cyanure de mercure bien sec. Après refroidissement on ouvre les tubes et l'on chasse le mercure en les chauffant dans un courant de cyanogène ; le mercure se volatilise ainsi. De cette façon on obtient les quatre dixièmes environ du cyanogène total.

Le paracyanogène ainsi obtenu est une matière d'un brun noir, légère, spongieuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique et se précipitant lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution. Comme tous les corps poreux, il est apte à condenser le gaz.

Lorsqu'on chauffe du paracyanogène en présence de l'acide iodhydrique à 280°, en tubes scellés, on obtient de l'ammoniaque et de l'hydrure d'éthylène et non des produits hydrogénés répondant à la condensation du paracyanogène; ce sont les mêmes produits que ceux que l'on obtient avec le cyanogène dans les mêmes conditions. (Berthelot.)

On a aussi préparé du cyanogène au moyen de la décomposition par la chaleur du cyanure d'argent, mais ici l'on ne peut plus se débarrasser du métal, comme on le faisait avec le mercure, en le volatilisant dans un courant de cyanogène.

Dans ces préparations, les proportions relatives de paracyanogène varient : elles augmentent avec la pression et la température. Voici quelques nombres qui montrent ces variations.

Températures.	Pressions en atmosphères.	Rapport du paracyanogène ou cyanogène total.
440°	0	0,17
440°	1	0,20
440°	60	0,64
600°	1	0,41
600°	80	0,76

La façon plus ou moins rapide dont on chauffe n'a pas d'influence sur la proportion de paracyanogène formé; mais un échauffement rapide fait fondre le sel et la matière devient incandescente.

La transformation inverse du paracyanogène en cyanogène gazeux commence à devenir appréciable vers 500°.

MM. Troost et Hautefeuille ont donné le tableau des tensions du cyanogène, émis par du paracyanogène placé en vases clos et chauffé à différentes températures :

Températures.	Tensions du cyanogène.
502	34 millimètres
506	56
559	125
575	129
587	157
599	275
601	318
629	868
640	1310

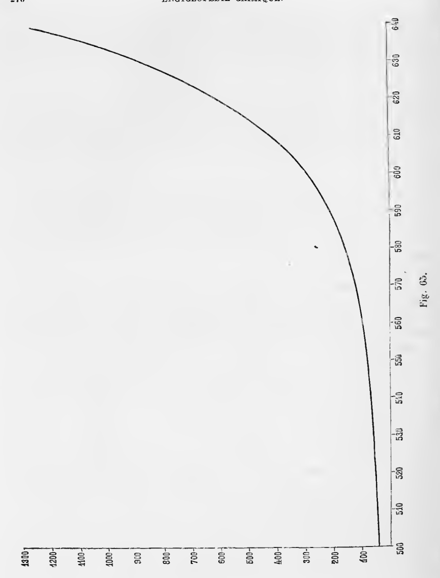


Fig. 65.

La transformation inverse du gaz cyanogène en paracyanogène est extrêmement lente, et l'on s'est même demandé si elle n'était pas due à des traces de vapeurs de mercure, qui donneraient, en présence du cyanogène, du cyanure de mercure qui, par une décomposition ultérieure, fournit du paracyanogène. La présence du mercure active en effet beaucoup cette transformation ; néanmoins l'on comprendrait difficilement l'existence d'une limite pour la tension du cyanogène, lorsqu'on chauffe du paracyanogène, si la transformation inverse n'était pas possible.

BIBLIOGRAPHIE

Cyanogène.

FORMATION. — Fownes, J. prakt. Chemie, XXVI, 412.
Erdmann et Marchand, J. prakt. Chemie, XXVI. 415.
Desfosses, J. Pharm., XIV, 280.
Clark, Phil. Mag. J., X, 729.
Clark, Pogg., XL, 315.
Clark, J. prakt. Chemie, XI, 124.
Zinken et Bromeis, J. prakt. Chemie, XXV, 246.
Zinken, Pogg., LV, 89.
Rittenbacher, Ann. Pharm., XLVII, 150.
Thomson, Athenæum,
Thomson, J. prakt. Chem., XXVI. 415.
Guibourt, J. Pharm., V, 58.
Schindler, Répert., XXXI, 277.
Kuhlmann, Ann. Pharm., XXIX, 284.
Fordos et Gélis, Comptes rendus. XXIII, 382.
Fourcroy, Syst. conn. chim., IX, 91.
Thenard, Traité, IV.
Gauthier de Claubry, J. Pharm., XXV, 764.
Dalpiaz, N. J. Pharm., V, 239.
Sobrero, N. J. Pharm., II, 211 et VII, 448.
Decrosne et Chatin, N. J. Pharm., V, 540.
Sobrero, J. pr. Chemie, XXXVI, 16.
Liebig, Ann. Pharm., V, 285.
Schlieper, Ann. Pharm., LIX, 1.
Clouet, Ann. Chim., XI, 30.
Boujour, J. Ecole Polyt., cah. III, 436.
Bonjour. Scher. J., II, 621.
Langlois, Ann. Chim. Phys., LXXVI, 111.
Langlois, N. Ann. Chim. Phys., I, 117.
Langlois, Ann. Pharm., XXXVI, 64.
Langlois. J. pr. Chimie, XXIII, 332.
Kuhlmann, Ann. Pharm., XXXVIII, 62.
Jacquemyns, N. Ann. Chim. Phys., VII, 296.
Jacquemyns, Ann. Pharm., XLVI, 236.
Jacquemyns. J. pr. Chem., XXX, 26.
Vauquelin, Scher. J., II, 626.
Bucholz, Schrader, Scher. J., II, 628 et 631.
Dives, J. Pharm., VII, 487.
Levoir, Rép. Chim. pure, I, 559.
Levoir, J. prakt. Chem., LXXVI, 445.
Roussin, Rép. Chim. pure, I, 162.
Roussin, Comptes rendus, XLVII, 875.
PRÉPARATION. — Kemp, Phil. Mag. J., XXII, 179.
Kemp, Ann. Pharm., XLVIII, 100.
Kemp, J. pr. Chemie, XXXI, 63.
Kolb, Jahbrer. der Pr. Pharm., X, 311.
Hartzen-Muller, Ann. Pharm., LVIII, 102.
Davy et Faraday, Phil. Trans., 1823, 196.
Bunsen, Pogg., XLVI, 111.
PROPRIÉTÉS. — Faraday, N. Bibl. univ., LIX, 162.
Henry, Ann. Phil., XXV, 419.
Serullas, Ann. Chim. Phys., XXXV, 299.
Vauquelin, Ann. Chim. Phys., IX, 113.
Vauquelin, Schw. J., XXV, 50.
Vauquelin, Ann. Chim. Phys., XXII, 130.

Vauquelin, N. Tr., IX, 1, 124.
Wöhler, Pogg., XV, 627.
Pelouze et Richardson, Ann. Pharm., XXVI, 63.
Marchand, J. pr. Chem., XVIII, 104.
Duflos, Br. Arch., XXII, 282.
Anderson, Ann. Chim. Phys. (3), XXXIV, 495.
Bunsen, Ann. Chim. Phys. (3), XXXVIII, 357.
Hermanskopp, Ann. Chim. Phys., (3), LI, 479.
Langlois, Ann. Chim. Phys. (3), LII, 326.
Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3), LIII, 116.
Liebig, Ann. Chim. Phys. (3), LVIII, 463.
Andrews, Ann. Chim. Phys. (3), 62, 110.
Duprez, Ann. Chim. Phys. (4), I, 205.
Berthelot et Péau de Saint-Gilles, Ann. Chim. Phys. (4), I, 382.
Morren, Ann. Chim. Phys. (4), IV, 305.
Croullebois, Ann. Chim. Phys. (4), XX, 185.
Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4), XX, 501.
Wulner, Ann. Chim. Phys. (4), XXVI, 263.
Liebig, Répert. Chim. pure, II, 181.
Liebig, Ann. Chim. Pharm., CXIII, 246 (nlle série, 37).
Mendius, Ann. Chim. Pharm., 121, t. XLV.
Berthelot et Péan, Rép. Chim. pure, V, 502.
Berhelot et Péan, Comptes rendus, LVI, 1170.

ACIDE CYANHYDRIQUE

HCy.

Équiv. en poids, 27; en volume, 4.
Densité rapportée à l'hydrogène, 13,5.
Densité rapportée à l'air, 0,936.

Historique. — L'acide cyanhydrique a été découvert par Scheele, qui l'a obtenu en dissolution aqueuse. On doit à Berthollet d'avoir montré les éléments dont cet acide est composé : le carbone, l'azote et l'hydrogène. Les belles expériences de Gay-Lussac montrèrent, après la découverte qu'il fit du cyanogène, les analogies de ce corps avec les hydracides. Il indiqua, en outre, sa préparation au moyen du cyanure de mercure et de l'acide chlorhydrique. L'histoire de la découverte de ce composé, intimement liée à celle du cyanogène, a été faite à propos de ce corps (voir plus haut).

Préparation. — Le premier procédé indiqué est celui de Gay-Lussac. Il chauffait dans un petit matras un mélange d'acide chlorhydrique et de cyanure de mercure[1]. L'acide cyanhydrique se dégage par distillation et il reste dans la cornue du bichlorure de mercure $HgC^2Az + HCl = HgCl + HC^2Az$. Pour rendre cet acide anhydre et pour le purifier, Gay-Lussac faisait passer les vapeurs provenant de l'appareil précédent dans un tube de verre contenant dans une partie du carbonate de chaux, destiné à arrêter les vapeurs d'acide chlorhydrique (en donnant à la place de l'acide carbonique) et du chlorure de calcium, pour arrêter la vapeur d'eau. L'acide cyanhydrique était ensuite condensé au moyen d'un mélange réfrigérant. Mais ce procédé présente, au point de vue du rendement, un inconvénient : il ne donne que les deux tiers environ de la quantité théorique, parce qu'une portion de l'acide cyanhydrique s'unit au chlorure de mercure formé dans la réaction. MM. Bussy et Buignet ont réussi à obtenir un rendement bien plus avantageux, en ajoutant au mélange du chlorhydrate d'ammoniaque, qui forme avec le sublimé corrosif un sel double. On obtient ainsi 95 pour 100 de la quantité théorique d'acide cyanhydrique (Fig. 66).

Un autre procédé indiqué par Vauquelin consiste dans l'emploi d'un courant

1. *Ann. Chim. Phys.* (4), XVII, 114, et (4) III, 232.

d'acide sulfhydrique sur du cyanure de mercure sec placé dans un tube et chauffé vers 30° ou 40°. A l'extrémité se trouve du carbonate de plomb destiné à arrêter

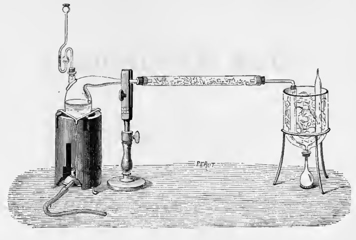


Fig. 66.

l'excès d'acide sulfhydrique. On recueille l'acide cyanhydrique dans un mélange réfrigérant, comme précédemment. On arrête l'opération avant que le carbonate de plomb soit tout à fait décomposé. Dans cette opération, on remplace avec avantage le cyanure de mercure par le cyanure d'argent [1] que l'on peut avoir pur et sec. Le procédé de Gay-Lussac ne donne pas de l'acide cyanhydrique pur et anhydre ; il contient environ 1 pour 100 de matières étrangères, consistant principalement en eau et cyanure d'ammonium. La présence de l'eau s'explique facilement par la difficulté que l'on éprouve à sécher complètement le cyanure de mercure. Quant à la présence de l'ammoniaque, elle s'explique aisément lorsque le cyanure de mercure a été préparé au moyen de l'oxyde de mercure et de l'acide cyanhydrique. Une portion de cet acide se transforme en ammoniaque en même temps que du mercure est mis en liberté. Cette ammoniaque, en présence de l'acide cyanhydrique, donne du cyanure d'ammonium qui se combine au cyanure de mercure pour former un cyanure double assez stable, mais qui se décompose lorsqu'on prépare l'acide cyanhydrique avec le cyanure de mercure impur, par le procédé de Gay-Lussac.

C'est à cette impureté que l'on doit attribuer l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique, préparé par cette méthode ou par celle de Vauquelin (cyanure de mercure et acide sulfhydrique).

Les procédés véritablement pratiques, lorsqu'il s'agit d'obtenir des quantités un peu considérables de cet acide, reposent sur l'emploi du ferrocyanure de potassium [2] ou du cyanure de potassium et de l'acide sulfurique. Divers auteurs ont indiqué, pour ces matières, les proportions qui leur paraissaient les plus avantageuses. On doit employer :

1. *Ann. Chim. Phys.* (4), XVII, p. 117.
2. *Bull. Soc. Chim.*, II. t. X, 119. et *Ann. Phys. Chim.* (4), XVII, p. 118.

Suivant Trautwein[1] :	15	de ferrocyanure,	9	d'eau,	9	d'acide sulfurique.
Wöhler[2] :	10	—	14		7	—
Pessina[3] :	8	—	12		9	—

Les proportions de Pessina paraissent être les plus avantageuses. Le rendement est d'environ 17 pour 100 du poids de ferrocyanure. Le mélange d'eau et d'acide sulfurique doit être fait à l'avance, revenu à la température ordinaire et versé alors seulement sur le ferrocyanure concassé. On chauffe le tout dans un ballon placé dans un bain de sable ; il se produit, surtout vers la fin de l'opération, des soubresauts assez violents.

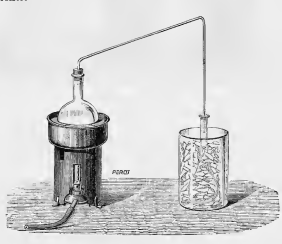


Fig. 67.

On peut faire communiquer le ballon, soit avec un réfrigérant descendant, soit avec un long tube ascendant, incliné, suivant que l'on veut avoir un acide plus ou moins concentré. Avec un tube ascendant refroidi seulement par l'air ambiant, on peut obtenir de l'acide cyanhydrique contenant le tiers de son poids d'eau. Une pareille dissolution se garde très bien et est très commode pour obtenir ensuite de l'acide anhydre ; il suffit de la placer dans un ballon communiquant avec deux flacons pleins de chlorure de calcium desséché, et placés dans de l'eau d'abord froide. En chauffant la dissolution, l'acide cyanhydrique mêlé avec un peu d'eau vient se condenser dans les flacons à chlorure de calcium, où il se déshydrate ; il est bon de laisser le tout en contact pendant environ une demi-heure. On échauffe alors l'eau dans laquelle sont plongés les flacons de chlorure de calcium, et l'on recueille de l'acide anhydre que l'on condense dans un vase refroidi. Le chlorure de calcium qui a servi à cet usage peut brunir et donner un acide impur (contenant de l'ammoniaque) s'il contient trop de chaux libre, comme cela arrive quelquefois. Lorsqu'on veut ensuite jeter le chlorure de calcium qui a servi, il est bon de le dissoudre en observant de certaines précautions ; il contient encore de l'acide

1. Trautwein, *Repert. f. d. Pharm.*, XI, p. 13.
2. Wöhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIII, p. 218.
3. Pessina, *Traité de pharm.* de Soubeiran, II, p. 337.

cyanhydrique qui se dégage avec abondance, si l'on ne met que peu d'eau; il faut le jeter dans beaucoup d'eau.

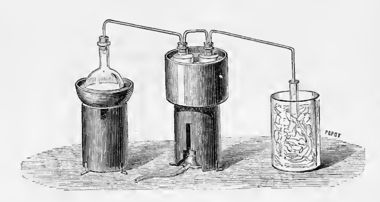


Fig. 68.

L'acide cyanhydrique anhydre bien pur (exempt surtout de vapeurs ammoniacales) se conserve indéfiniment. Une petite quantité d'acide fort, en neutralisant les alcalis, rend la conservation plus facile.

Le procédé d'Everitt [1] consiste à ajouter à une certaine quantité de cyanure d'argent, une quantité, soit équivalente, soit plus faible, d'acide chlorhydrique; le liquide décanté est une solution d'acide cyanhydrique, dont on connaît le titre, d'après le procédé même de sa préparation.

Thomson [2] indique un procédé analogue, mais où l'on emploie du cyanure de plomb (voyez Cyanure de plomb) avec de l'acide sulfurique dilué; ce procédé est mauvais, car on connaît mal la quantité d'acide sulfurique juste nécessaire, et si l'on en met moins, la liqueur contient du plomb.

Le procédé de Clarke [3], qui, comme les précédents, donne un acide d'un titre connu, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, est d'un usage plus commode. Il consiste dans l'action de l'acide tartrique sur le cyanure de potassium, ces deux corps étant employés en proportions telles que tout ce potassium soit transformé en crème de tartre, dont il ne reste en dissolution qu'une quantité extrêmement faible.

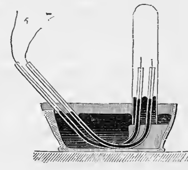
Kuhlmann [4] a proposé de faire passer un courant de gaz ammoniac sec sur du charbon, chauffé au rouge contenu dans un tube de porcelaine. Les vapeurs traversent ensuite un flacon contenant de l'acide sulfurique étendu, légèrement chauffé (50°) et vont se condenser en dernier lieu dans un vase refroidi. Il s'est formé dans cette opération du cyanhydrate d'ammoniaque que l'acide sulfurique étendu a décomposé; l'acide cyanhydrique a continué son chemin, l'ammoniaque provenant de ce corps et l'ammoniaque en excès sont absorbées par l'acide sulfurique.

1. Everitt, *Phil. Mag.* (3), t. VI, p. 100.
2. Thomson, *Nouv. Journ. Pharm.*, t. I, p. 121.
3. Clarke, *Journ. Chim. Médic.*, t. VII, p. 544.
4. Kuhlman, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 62.

Modes de formation[1]. — On rencontre cet acide, dans un certain nombre de produits végétaux, sinon à l'état libre, au moins engagé dans des combinaisons telles que, traitées par l'eau et distillées, ou soumises à l'influence des ferments, elles donnent de l'acide cyanhydrique. Le dédoublement de l'amygdaline en présence de l'eau est un exemple net de ce genre de formation. Elle se décompose en glucose, essences d'amandes amères et acide cyanhydrique.

Les eaux distillées des feuilles de laurier-cerise et d'un grand nombre de fruits à noyaux contiennent de petites quantités d'acide cyanhydrique. Il en est de même de l'eau qui a été mise en contact avec le manioc (Jatropa Manihot). Hoefer raconte que les prêtres égyptiens connaissaient les propriétés des eaux distillées des feuilles et des fleurs du pêcher et qu'elles leur servaient pour empoisonner les initiés sacrilèges.

L'acide cyanhydrique a été obtenu synthétiquement par M. Berthelot[2] au moyen d'un mélange d'acétylène et d'azote traversé par une série d'étincelles électriques. Comme dans l'expérience de Cavendish, où l'on peut réaliser directement l'union de l'azote et de l'oxygène par l'intermédiaire des énergies électriques, on combine ici l'azote libre avec l'acétylène; c'est une réaction permettant de caractériser l'azote au moyen d'une combinaison particulière facile à constater, la formation de l'acide cyanhydrique. Lorsqu'on fait l'expérience, en faisant jaillir les étincelles fournies par une bobine d'induction à l'intérieur d'une éprouvette contenant un mélange d'azote et d'acétylène, on peut presque aussitôt reconnaître à l'odorat la formation de l'acide cyanhydrique.


Fig. 69.

Après un quart d'heure environ, le gaz contient assez d'acide cyanhydrique pour qu'on puisse manifester sa présence par la formation du bleu de Prusse; pour cela, dans l'éprouvette contenant les gaz, on introduit quelques gouttes d'eau et un fragment de potasse très petit (en rapport avec la quantité de vapeur cyanhydrique à absorber). On traite ensuite cette dissolution par un mélange de sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer, on ajoute alors avec précaution de l'acide chlorhydrique très dilué jusqu'à ce que la réaction soit faiblement acide; la liqueur est alors colorée en bleu de Prusse.

Lorsqu'on opère ainsi sur un mélange d'azote et d'acétylène, il y a un autre phénomène qui se produit simultanément, c'est la décomposition de l'acétylène : il se dépose du carbone; on peut d'ailleurs éviter cette décomposition en ajoutant à l'avance au mélange un volume d'hydrogène convenable, c'est-à-dire dont la pression dans le mélange gazeux soit supérieure à celle que ce gaz possède dans

1. Bohm. Schw. J., X, 126; Schrader, A. Gehl, t. I, p. 392; Bucholz, A. Gehl, t. I, p. 85; Vauquelin, *Ann. Chim. Phys.*, p. XLV, 206.
2. *C. R.*, t. LXVII, p. 1141, et *Bull. Soc. Chim.*, t. II, 11, p. 146, et *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVIII, p. 162.

les gaz résultant de la décomposition de l'acétylène seul par les étincelles électriques.

Dans cette réaction, la formation de l'acide cyanhydrique est d'abord rapide, mais elle diminue ensuite, la composition du mélange gazeux s'approchant de celle pour laquelle il y a équilibre entre les quatre gaz azote, acétylène, hydrogène et acide cyanhydrique. Comme dans tous les phénomènes de ce genre, on peut pousser plus loin la combinaison en absorbant l'un des gaz produits au fur et à mesure de sa formation, afin d'éviter sa décomposition simultanée, qui est la plupart du temps la cause de ces équilibres s'établissant au sein de masses gazeuses. Ici l'on peut employer une goutte d'une solution saturée de potasse, mais, même dans ce cas, on ne peut absorber plus des cinq sixièmes de l'acide cyanhydrique théorique, parce que l'acétylène est partiellement décomposé, en présence de la vapeur d'eau de la solution, en oxyde de carbone et acide carbonique sous l'influence des étincelles. Une partie du carbone est ainsi soustraite à l'action de l'azote.

On peut aussi faire passer une série d'étincelles dans de l'azote qui a été saturé de vapeur de benzine par son passage à travers une couche de ce liquide. Il se forme d'abord de l'acétylène, aux dépens de la benzine, et c'est lui qui réagit ensuite sur l'azote pour donner de l'acide cyanhydrique.

Un procédé un peu différent consiste dans l'emploi de l'ammoniaque et du chloroforme suivant la réaction

$$AzH^3 + C^2HCl^3 = 3HCl + C^2AzH.$$

C'est ici la grande chaleur de formation de l'acide chlorhydrique qui détermine la synthèse. On trouve aussi de l'acide cyanhydrique dans les produits de l'action de l'acide azotique sur un certain nombre de matières organiques, par exemple sur l'alcool.

Lorsqu'on allume une solution concentrée de méthylamine[1], on trouve de l'acide cyanhydrique dans l'eau de la solution, à la fin de l'expérience. Cette action de l'oxygène peut s'écrire ainsi :

$$AzH^2C^2H^3 + O^4 = 2H^2O^2 + C^2AzH.$$

C'est la réaction inverse de celle que l'on produit lorsqu'on obtient de la méthylamine par l'hydrogénation de l'acide cyanhydrique.

Il se forme aussi de l'acide cyanhydrique quand on traite de l'acide picrique par de la baryte ou de la potasse. Lorsqu'on fait bouillir de la binitrobenzine[2] avec une solution aqueuse de potasse, il se forme de l'acide cyanhydrique. La mononitrobenzine donne aussi les mêmes résultats avec la potasse en fusion.

D'après M. Vogel[3], la fumée de tabac contient de l'acide cyanhydrique que l'on peut manifester au moyen du réactif de Schœnbein : on imbibe du papier à lettre blanc avec une solution alcoolique de gaïac, contenant 3 grammes de ce corps pour 100^{cc} d'alcool. On laisse la feuille sécher ; au moment de s'en servir, on la mouille avec une solution de sulfate de cuivre contenant 2 grammes de ce corps par litre;

1. *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 449.
2. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 128.
3. *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 135.

sous l'influence d'une trace d'acide cyanhydrique, ce papier se colore en bleu. C'est ce qui arrive quand on met ce papier dans la fumée d'un cigare ou d'une pipe : il bleuit. On ne saurait attribuer cet effet aux vapeurs ammoniacales contenues dans la fumée, car le même papier dans lequel on n'a pas mis de gaïac, mais seulement le sulfate de cuivre, ne bleuit pas dans la fumée du tabac.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide cyanhydrique a une odeur spéciale ; c'est à la présence de cet acide que l'eau de laurier-cerise doit son odeur particulière. Lorsqu'on en respire, même une petite quantité, il produit dans l'arrière-gorge une sensation de chaleur remarquable. Il occasionne facilement, lorsqu'on le respire en petites quantités, des maux de tête puis des nausées ; mais il s'élimine rapidement de l'économie. A la dose de 5 centigrammes, pris d'un coup, il peut tuer un homme.

Ce liquide bout à $+ 26°,1$ et se solidifie à $-14°$ quand il est absolument anhydre. Une quantité d'eau, même très faible, élève notablement la température d'ébullition et abaisse le point de fusion.

Lorsque l'acide anhydre s'évapore à l'air, le froid produit est suffisant pour solidifier une portion de l'acide cyanhydrique. Les cristaux sont nacrés et translucides comme la cire. Ils sont très élastiques ; ils paraissent appartenir au système du prisme orthorhombique.

Sa densité à l'état liquide est à 7° de 0,7058, elle est 0,6969 à 18°.

La tension de vapeur de l'acide cyanhydrique est à 7° de $369^{mm},82$ et à 15°,25 de 472 millimètres.

Il se dissout dans l'alcool. Pour sa solubilité dans l'eau, voir plus loin : Propriétés chimiques.

Sa densité de vapeur présente des variations intéressantes avec la température (Gautier)[1].

Densité théorique, 0,9349.

Températures.	Densités de vapeur.
31°	0,969
40	0,966
48	0,955
77	0,942
84	0,938
96	0,936
115	0,929
158	0,924
187	0,910
197°,7	0,905

1. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVII, p. 119.

Ces divers nombres ont permis de construire la courbe suivante.

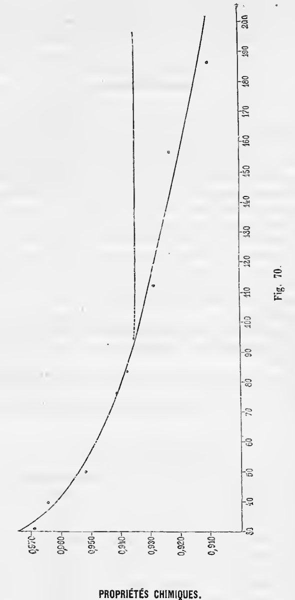


Fig. 70.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

1. *Action de la chaleur.* — Chauffé à 100°, en vase clos, pendant plusieurs heures, acide cyanhydrique anhydre se transforme en une masse noire, et si l'on ouvre les tubes, on trouve qu'il ne s'est pas dégagé de gaz dans cette transformation. Si l'on chauffe alors la matière dans un tube ouvert, il ne se produit rien au-dessous de

50° ; au delà, il se dégage d'abord du cyanhydrate d'ammoniaque, puis du cyanogène. Il reste dans le tube un résidu charbonneux. Lorsqu'on fait passer un courant de vapeur d'acide cyanhydrique à travers un tube chauffé, il se décompose en cyanogène, hydrogène, azote et carbone. — En présence du fer chauffé la réaction est la même. Le cyanogène s'unit à l'hydrogène pour former l'acide cyanhydrique sous l'influence d'une douce chaleur ; c'est la réaction inverse qui a lieu dans la décomposition de l'acide cyanhydrique par la chaleur. Ces deux réactions inverses se limitent l'une l'autre.

2. *Action des étincelles électriques.* — Une série d'étincelles électriques décompose ce gaz en acétylène et azote. Il se dépose quelquefois un peu de carbone :

$$2C^2AzH = C^4H^2 + Az^2.$$

Mais cette réaction est limitée comme on pouvait le prévoir, puisque, par l'action d'une série d'étincelles passant dans un mélange d'acétylène et d'azote, nous avons obtenu de l'acide cyanhydrique. Un courant électrique traversant l'acide cyanhydrique liquide le décompose ; il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif. Au pôle positif, aucun gaz ne se dégage. Gay-Lussac attribue ce fait à ce que le cyanogène se dissout dans l'acide cyanhydrique, et Davy l'attribue à la formation de cyanure de platine.

3. *Action de l'oxygène et des corps oxydants.* — L'acide cyanhydrique brûle avec une flamme blanche bordée de pourpre. Un mélange de ce corps et d'oxygène détone, en présence d'une flamme, avec une grande violence. Il se forme, dans ces circonstances, de l'acide carbonique, de l'eau, de l'azote et une petite quantité d'acide nitrique. L'acide cyanhydrique donne avec l'eau oxygénée un peu d'oxamide.

4. — De la vapeur de *soufre* réagissant sur l'acide cyanhydrique donne un composé semblable, sinon identique, à celui que fournissent le cyanogène et l'acide sulfhydrique.

5. — Le *chlore* sec[1] donne avec l'acide cyanhydrique anhydre de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène :

$$HCy + Cl^2 = HCl + CyCl.$$

Avec de l'acide cyanhydrique hydraté et du chlore, on ne trouve qu'une petite quantité de chlorure de cyanogène ; il s'est formé en même temps de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque. Cette expérience avait été faite par Berthollet ; il avait remarqué que l'acide cyanhydrique, traité par l'acide muriatique oxygéné, acquérait une odeur plus piquante, mais il ne put se rendre compte de la réaction qui se faisait.

L'acide *hypochloreux* et l'acide cyanhydrique donnent en présence de l'eau du

1. *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 88 et 382 ; t. XVII, p. 305.

chlorure de cyanogène; de l'acide cyanurique, de l'acide chlorhydrique et du chlore libre (Balard).

Action du chlore en solution alcoolique. — M. Wurtz, en faisant passer un courant de chlore à travers une solution étendue d'acide cyanhydrique, a obtenu un produit qu'il considère comme une combinaison d'acide cyanhydrique et de chlorure de cyanogène $C^2AzH,2C^2AzCl$. Suivant Naumann et Vogt, ce corps ne serait qu'un mélange des deux autres, effectué suivant des rapports quelconques. La considération des densités de vapeur s'accorde avec ces conclusions, la densité de vapeurs des corps étant sensiblement celle que posséderait un pareil mélange.

Par l'action d'un courant de chlore sur un mélange d'acide cyanhydrique concentré et d'alcool, Stenhouse a obtenu le composé $C^{16}H^{14}Cl^2Az^2O^8$ et Bischoff le composé $C^{16}H^{15}ClAz^2O^4$. Ce composé fond à 147°. Il se dissout facilement dans l'alcool, dans l'éther et dans divers acides; l'eau le précipite de sa solution dans l'acide azotique. Il se décompose lorsqu'on le chauffe en présence de l'acide sulfurique, en donnant de l'alcool, du bioxyde d'azote, du sulfate d'ammoniaque et de l'acide sulfureux. Chauffé à 100°, en tubes scellés, avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'éther chlorhydrique, de l'acide carbonique et divers composés appartenant à la série du glycol. Lorsqu'on le chauffe à 150° avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il donne divers composés doués de propriétés basiques et qui n'ont pas été examinés.

On a représenté la composition de ces deux corps par les formules :

$$\text{CH}^2\text{Cl.CH}\begin{cases}\text{HAz.CO.C}^2\text{H}^5\text{O.}\\ \text{HAz.CO.C}^2\text{H}^5\text{O.}\end{cases}$$

et :

$$\text{CHCl}^2\text{.CH}\begin{cases}\text{HAz.CO.C}^2\text{H}^5\text{O.}\\ \text{HAz.CO.C}^2\text{H}^5\text{O.}\end{cases}$$

L'action du *brome* a donné des résultats analogues. Lorsqu'on ajoute un léger excès de ce corps à une solution alcoolique d'acide cyanhydrique, on n'observe d'abord rien, mais en chauffant légèrement, la réaction commence ; elle est assez vive et il se volatilise du bromure de cyanogène. Il se forme en même temps divers produits que l'on sépare en ajoutant de l'eau. Dans ces conditions, le bromure d'ammonium formé se dissout dans l'eau et il se sépare une couche huileuse consistant principalement en une solution du composé $C^{16}H^{15}BrAz^2O^8$ dans de l'éther bromhydrique. Ce corps se dépose pendant l'évaporation spontanée de la liqueur. Il fond à 142°. Le composé $C^{16}H^{15}Br^2Az^2O^8$ fond à une température un peu inférieure, entre 115 et 116 degrés.

Ces composés (chlorés ou bromés) ne sont pas décomposé par l'hydrogène naissant.

L'*iode*, employé dans les mêmes circonstances, n'a rien donné d'analogue. L'on n'a rien obtenu non plus dans l'action de l'iodure de potassium sur les composés précédents.

Le brome donne pareillement de l'acide bromhydrique et du bromure de cyano-

gène avec les solutions aqueuses d'acide cyanhydrique. Dans les mêmes conditions, l'iode donne, suivant Porrett, de l'acide iodhydrique et du cyanogène avec les solutions aqueuses d'acide cyanhydrique.

6. — Le *phosphore* volatilisé en présence de la vapeur d'acide cyanhydrique ne donne rien.

7. *Corps hydrogénants.* — L'*hydrogène* dit naissant se fixe directement à la température ordinaire sur l'acide cyanhydrique étendu ; il se forme de la méthylamine[1],

$$C^2AzH + 4H = C^2H^2AzH^3.$$

On fait l'expérience de la façon suivante : On met du zinc, de l'acide sulfurique et de l'acide cyanhydrique étendus. La solution contient du sulfate de zinc, du sulfate de méthylamine et de l'acide sulfurique. On précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfurique par l'acétate de plomb, puis on distille, en présence d'un excès de potasse caustique ; il se dégage de la méthylamine ; le rendement est d'un quart environ (Mendius)[2].

Cette réaction est générale et s'applique aux homologues supérieurs : si l'on emploie non plus l'acide cyanhydrique ou cyanure d'hydrogène, mais le cyanure de méthyle $C^2AzC^2H^3$, on obtient l'homologue immédiatement supérieur de la méthylamine : c'est l'éthylamine, etc.

8.— Le *potassium*, chauffé dans de la vapeur d'acide prussique, donne du cyanure de potassium et il se dégage le volume d'hydrogène correspondant.

Les métaux autres que les métaux des premières sections sont sans action spécifique.

9. *Action de l'eau*[3]. — L'acide cyanhydrique et l'eau se mêlent en toutes proportions : ce mélange s'effectue avec des particularités remarquables, étudiées par divers auteurs, principalement par MM. Bussy et Buignet et par M. Gautier. Ces phénomènes consistent en des phénomènes thermiques, des phénomènes de tensions de vapeurs, de contraction, de fusion. Nous allons les étudier successivement.

Lorsqu'on fait un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique anhydre, il se produit un abaissement de température qui varie avec les proportions d'eau et d'acide mises en expérience. MM. Bussy et Buignet, qui se sont occupés de cette question, prenaient ces deux liquides et les mélangeaient en diverses proportions de façon que le poids total du mélange fût toujours le même (12 grammes). Les deux corps étaient placés dans deux tubes d'essai de 25 centimètres cubes environ, fermés par un bouchon et contenant chacun un thermomètre très sensible : les indications de ces thermomètres avaient été comparées. Les deux tubes étaient placés dans une enceinte jusqu'à ce que les deux thermomètres fussent stationnaires. On versait

1. *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 381.
2. Mendius, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 129.
3. *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 354 ; t. I, p. 414. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. III, p. 234 ; (4), t. XVII, p. 122.

alors l'eau dans l'acide cyanhydrique, on remuait et l'on suivait la marche descendante du thermomètre : on notait la température minima à laquelle descendait le thermomètre.

ACIDE CYANHYDRIQUE	EAU	ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE
1 équiv.	1,0 équiv.	8°,50
Id.	1,5 —	9°,00
Id.	2,0 —	9°,25
Id.	2,5 —	9°,25
Id.	3,0 —	9°,75
Id.	3,5 —	8°,25
Id.	4,0 —	7°,75

On voit à l'inspection de ces nombres que l'abaissement de température qui résulte du simple mélange de l'acide cyanhydrique et de l'eau est assez considérable, puisque dans les conditions où l'on a opéré il n'a jamais été inférieur à 7°,75.

On voit de plus qu'il y a un abaissement maximum correspondant au mélange formé par 3 équivalents d'eau pour un seul d'acide cyanhydrique. (Ce mélange est fait à poids égaux $3HO = 27^{gr}$,$HCy = 27$ gr.)

Voici la courbe qui correspond à ces divers nombres ; elle offre, on le voit, pour 3 équivalents d'eau un maximum très net.

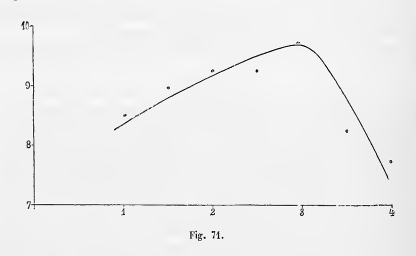


Fig. 71.

Phénomènes de contraction. — Lorsqu'on mélange de l'eau et de l'acide cyanhydrique anhydre, on observe des phénomènes de contraction, étudiés par MM. Bussy et Buignet. Voici comment ils opéraient pour mesurer cette contraction. Ils avaient une espèce de tube-thermomètre dont le réservoir et la tige avaient été jaugés avec le plus grand soin; la tige était divisée en dixièmes de centimètre cube. L'extrémité supérieure de la tige du thermomètre était fermée à l'émeri. L'appareil étant placé sur une balance, on y introduisait de l'acide cyanhydrique anhydre et on

notait le poids d'acide employé et le volume de cet acide, à une température que l'on notait également. On ajoutait ensuite la quantité d'eau, calculée d'après le poids d'acide, sur laquelle on voulait opérer, et l'on avait son volume, d'après les tables de densité de l'eau en fonction de sa température que l'on avait observée. On laissait alors l'appareil revenir à la température initiale, après avoir bien mélangé les deux liquides, ce qui exigeait certaines précautions, à cause du diamètre de la tige du thermomètre. On s'assurait ensuite que le poids du thermomètre n'avait pas varié. En désignant alors par

v le volume de l'acide cyanhydrique,
v' le volume de l'eau,
v'' le volume observé du mélange,

ces trois volumes étant mesurés à la même température; ce que calculaient MM. Bussy et Buignet, c'était :

$$\frac{v + v' - v''}{v + v'}$$

c'est-à-dire le rapport de la différence de la somme des volumes des composants et du volume observé du mélange à la somme des volumes des composants : c'est la contraction. Ils ont opéré avec diverses proportions : pour un équivalent d'acide ils ont pris successivement 1, 1 1/2, 2, 2 1/2, 3, 3 1/2, 4 équivalents d'eau. Le tableau suivant contient les résultats de leurs expériences :

ACIDE CYANHYDRIQUE	EAU	CONTRACTION
1 équiv.	1,0 équiv.	0,0328
1 —	1,5 —	0,0541
1 —	2,0 —	0,0603
1 —	2,5 —	0,0611
1 —	3,0 —	0,0623
1 —	3,5 —	0,0535
1 —	4,0 —	0,0468

La contraction maxima correspond encore ici au mélange de 1 équivalent d'acide avec 3 équivalents d'eau. Ces contractions et les abaissements de température correspondants varient de la même façon sans être absolument proportionnels.

Voici la courbe qui représente ces phénomènes de contraction :

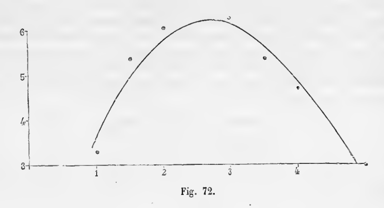


Fig. 72.

Cette singulière coïncidence de la contraction du volume et de l'abaissement de température, sans changement d'état apparent, coïncidence qui est en opposition avec l'observation générale qui montre que toute contraction de volume est accompagnée d'une élévation de température, a fait supposer à MM. Bussy et Buignet que l'on avait affaire à une modification de l'état moléculaire de l'acide cyanhydrique. Ils ont alors essayé diverses expériences pour s'assurer de ce fait, expériences qui ont été sans résultats ; ils ont étudié l'action sur la lumière polarisée[1] ; elle est nulle pour l'acide anhydre, et nulle pour les dissolutions aqueuses de cet acide. (Le tube traversé par la lumière polarisée, dont ils se servaient, avait 50 centimètres de long. Ils ont aussi étudié les indices de réfraction[2] de l'acide anhydre et de divers mélanges de cet acide avec l'eau. Ils ont trouvé les nombres suivants :

MÉLANGES	INDICES DE RÉFRACTION pour la raie D à + 17°
Acide cyanhydrique anhydre	1,263
Eau distillée	1,331
1 équiv. d'acide et 1 équiv. d'eau	1,282
— 1 ½ —	1,291
— 2 —	1,297
— 2 ½ —	1,301
— 3 —	1,306
— 3 ½ —	1,307
— 4 —	1 308

Si l'on calcule les indices de réfraction pour le mélange théorique de ces deux corps, la différence maxima trouvée entre ce nombre calculé et le nombre observé est encore relative au mélange de l'équivalent d'acide avec 3 équivalents d'eau ; cette différence est d'ailleurs très faible, 0,009.

1-2. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. III. p. 242.

Phénomènes de tension de vapeur[1]. — Ces phénomènes ont été aussi étudiés par MM. Bussy et Buignet. Ils ont suivi pour ces déterminations le procédé ordinaire qui consiste à porter dans un tube barométrique bien purgé d'air une petite quantité du liquide à expérimenter, à attendre qu'il ait pris exactement la température de l'enceinte et à mesurer comparativement la pression donnée par un bon baromètre de Fortin et la hauteur de la colonne mercurielle qui se trouve suspendue dans le baromètre à vapeur. La force élastique est alors donnée par la différence de ces deux hauteurs. Ils ont opéré à 15°,25. Voici leurs résultats :

MÉLANGES	TENSION DE VAPEUR DU MÉLANGE exprimée en millimètres de mercure
Acide cyanhydrique anhydre	472,0
Eau distillée	11,4
1 équiv. d'acide et 1 équiv. d'eau	386,8
— 1 ½ —	367,2
— 2 —	363,1
— 2 ½ —	358,2
— 3 —	354,3
— 3 ½ —	349,2
— 4 —	347,2

On voit que ces nombres sont voisins de 350, tandis que la somme des tensions de l'eau et de l'acide est $472 + 11,4 = 483^{mm},4$.

1. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. III. p. 247.

Voici la courbe de ces tensions de vapeur (les ordonnées représentent le rapport de la tension observée à la tension théorique, somme des tensions de l'eau et de l'acide) :

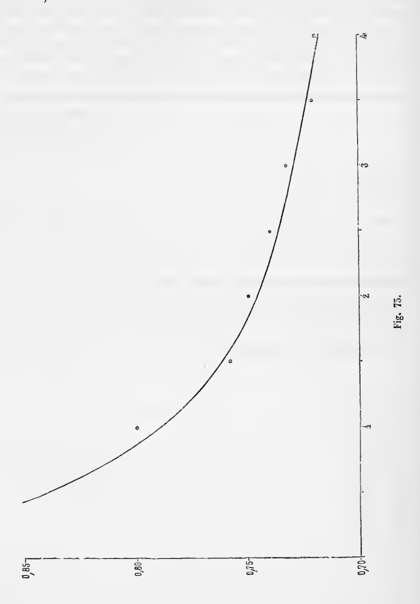


Fig. 75.

Les forces élastiques fournies par ces mélanges ne représentent en moyenne que les trois quarts environ de celle qui correspond à la somme des tensions des deux gaz.

Action du bichlorure de mercure[1]. — Lorsqu'on mêle du bichlorure de mercure en poudre impalpable et de l'acide cyanhydrique anhydre, on n'observe aucun phénomène apparent, aucun signe d'affinité appréciable. Le sel se maintient à l'état solide dans toute son intégrité ; aucun changement ne survient dans la température et l'acide cyanhydrique bout au même degré exactement que lorsqu'il est seul. Il n'y a donc pas d'actions entre ces deux substances.

Mais si, au lieu de prendre l'acide cyanhydrique anhydre, on prend l'acide étendu d'une certaine quantité d'eau, on voit se produire, au moment du mélange, des phénomènes curieux. En prenant par exemple 5 grammes d'acide cyanhydrique anhydre, 12 grammes d'eau et 15 grammes de bichlorure de mercure, on voit le sel se dissoudre complètement et instantanément. En même temps, la température s'élève de plus de 15 degrés, circonstance d'autant plus remarquable qu'elle contraste avec le changement d'état du sel qui devrait produire du froid en se dissolvant. Puis le liquide qui, en l'absence du bichlorure, entrait en ébullition à la température de 40 degrés, ne bout plus, après le mélange, qu'à la température de 55°. On a essayé vainement de trouver une combinaison dans la dissolution précédente ; lorsqu'on l'évapore dans le vide en présence de la chaux vive, on n'obtient, après évaporation complète, que du bichlorure de mercure pur. De même, si l'on distille avec ménagement jusqu'à siccité, tout l'acide cyanhydrique passe à la distillation. C'est à cette action de l'acide cyanhydrique sur le bichlorure de mercure que l'on doit rapporter celle qu'il exerce sur le protochlorure de mercure[2] : il décompose ce corps en mercure métallique et bichlorure de mercure par suite de son affinité pour ce dernier corps.

MM. Bussy et Buignet[3] ont aussi étudié l'action d'un certain nombre de corps sur les dissolutions aqueuses d'acide cyanhydrique, au point de vue de la tension de vapeur données par ces mélanges en présence de ces divers corps. Voici le tableau de ces tensions de vapeur :

1. *Bull. Soc. Chim.*, t, II, 1, p. 412, et *Ann. Chim Phys.* (4), t. III, p. 250.
2. *Bull. Soc. Chim.* (II), t. 1, p. 413.
3. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. III, p. 253.

MÉLANGES	TENSION DE VAPEUR DU MÉLANGE exprimée en millimètres de mercure
Acide cyanhydrique anhydre	369,82
Acide cyanhydrique aqueux au $\frac{1}{5}$	198,12
Acide au $\frac{1}{5}$ et chlorure de calcium anhydre	344,3
— chlorure de magnésium anhydre	338,5
— chlorure de strontium cristallisé	327,7
— chlorure de calcium cristallisé	305,2
— sulfate de manganèse cristallisé	287,4
— sulfate de cadmium	286,3
— chlorure de magnésium cristallisé	285,3
— chlorure de sodium	272,1
— sulfate de magnésie cristallisé	250,0
— sulfate de zinc cristallisé	238,8
— chlorure de baryum cristallisé	237,6
— sucre cristallisé	222,6
— acétate de plomb cristallisé	216,5
— sel de seignette cristallisé	215,4
— nitrate de soude	215,3
— chlorure de potassium	211,5
— chlorhydrate d'ammoniaque	206,2
— sulfate de fer cristallisé	202,9
— acide tartrique cristallisé	187,5
— nitrate de potasse	184,1
— nitrate de magnésie	182,6
— iodure de potassium	181,7
— acide citrique	164,2
— nitrate d'ammoniaque	154,9
— bichlorure de mercure	53,9

Il est difficile de conclure de ces nombres des résultats généraux : des corps très avides d'eau comme le chlorure de calcium et l'iodure de potassium produisent des effets contraires; le premier augmente la tension de la dissolution en s'emparant de l'eau qui diminuait la tension de l'acide cyanhydrique, le second diminue cette tension.

Quelques-uns de ces sels même peuvent séparer la dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique en deux couches [1], comme le fait le carbonate de potasse pour le mélange d'alcool et d'eau. Ce phénomène est dû véritablement à l'action du sel sur l'eau ; il est remarquable cependant que le sulfate de manganèse opère cette séparation tandis que le chlorure de strontium, si avide d'eau, ne l'effectue pas, et cependant dans le tableau précédent la tension est plus forte pour le chlorure de strontium que pour le sulfate de manganèse, ce qui semblerait indiquer une séparation plus complète des deux liquides.

MM. Bussy et Bucquet ont étudié la composition des deux couches de liquides, qui se séparaient ainsi sous l'action de divers corps suivant diverses proportions. Le mélange dont ils se servaient était fait d'acide cyanhydrique et d'eau, à volumes égaux. Ils opéraient dans chaque expérience sur 6 centimètres cubes contenant 2^{gr},094 d'acide anhydre.

1. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. III, p. 257.

SUBSTANCES		VOLUME DE LA COUCHE surnageante.	POIDS			CONCENTRATION DE LA COUCHE surnageante.	RAPPORT de HCy de cette couche à HCy total.
			de HCy dans cette couche surnageante.	de HO dans cette couche surnageante.	de HCy dans la solution saline.		
Chlorure de calcium anhydre	excès....	2,7	1,880	»	0,170	100,0	89,8
	0^{gr}, 60...	1,7	0,688	0,841	1,353	45,0	32,8
Chlorure de sodium,	excès....	2,1	1,316	0.214	0,739	85,9	62,8
	1^{gr}......	1,9	1,182	0,360	0,807	76,6	56,4
	0^{gr}, 60...	1,5	0,869	0,418	1,147	67,5	41,5
Sulfate de manganèse cristallisé,	excès....	3;5	2,002	0,633	0,093	76,0	95,5
	3^{gr}......	3,3	1,980	0,848	0,115	70,0	94,5
	1^{gr}......	4,1	1,936	1,754	0,164	52,5	92,5
Chlorhydrate d'ammoniaque,	3^{gr}......	0,8	0,835	0,177	1,477	75,0	25,5
Sucre candi,	6^{gr}......	6,8	1,133	0,175	0,901	86,6	54.1

Phénomènes de fusion[1]. — Ils ont été étudiés par M. Gautier. Voici comment on opérait :

Un certain nombre de mélanges d'acide cyanhydrique et d'eau furent pris dans des rapports simples. On plaçait l'un de ces mélanges dans un milieu réfrigérant de façon à le congeler; on observait ensuite la température de fusion de la masse solidifiée, d'abord au début, puis à trois autres reprises, lorsque déjà une certaine portion des corps avait été liquéfiée et séparée du reste. Voici les résultats obtenus :

SUBSTANCES.	POINTS DE FUSION.			
	I.	II.	III.	IV.
C^2AzH anhydre	— 14	— 14	— 14	— 14
$C^2AzH + \frac{1}{4} H^2O^2$	— 19	— 21	— 22	»
$+ \frac{1}{2} H^2O^2$	— 20,3	— 21	— 21	»
$+ H^2O^2$	— 22,5	— 19	— 17,5	»
$+ 1\frac{1}{2} H^2O^2$	— 21,2	— 18	— 16	— 15,5
$+ 2 H^2O^2$	— 17,2	— 16,2	— 16	»
$+ 3 H^2O^2$	— 16	— 15,7	— 14,5	»
$+ 4 H^2O^2$	— 15	— 14,5	— 13	»
$+ 5 H^2O^2$	— 14.5	— 14	— 12	»
$+ 10 H^2O^2$	— 11,3	— 9	— 8,5	— 7

Il résulte de ce tableau : 1° qu'aucune des liqueurs précédentes cristallisées n'a de point de fusion constant; 2° qu'une faible quantité d'eau suffit pour abaisser notablement ce point; 3° que le point de fusion baisse d'abord pour se relever ensuite à mesure que la quantité d'eau augmente, de sorte que c'est le mélange $C^2AzH + 2HO$ qui a le point de fusion le plus bas.

Si l'on construit une courbe ayant pour ordonnées les points de fusion et pour abscisses le rapport du poids d'eau au poids du mélange, on obtient une courbe qui présente une ordonnée minima pour le mélange $HC^2Az + H^2O^2$ et un point remarquable où la courbe change brusquement pour $C^2AzH + 2H^2O^2$. On peut expliquer

1. *Ann. Phys. Chim.* (4), t. XVII. p. 120 et 122.

ces faits par l'existence de deux hydrates $HCy + H^2O^2$ et $HCy + 2H^2O^2$. Ces expériences, on le voit, ne concordent pas avec celles de MM. Bussy et Buignet, qui ont trouvé la contraction maxima et l'abaissement de température maxima pour le mélange $2HCy + 3H^2O^2$. Ces faits pourraient s'expliquer, d'après M. Gautier, par l'union des deux hydrates $HCy + H^2O^2$ et $HCy + 2H^2O^2$. On connaît le chlorhydrate C^2AzH,HCl et le bromhydrate $2C^2AzH,3HBr$ ayant une composition semblable à celle de ces hydrates.

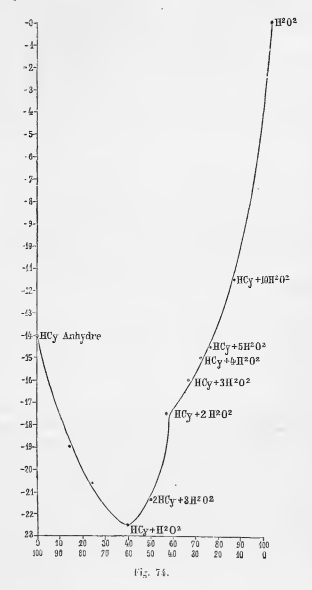


Fig. 74.

10. *Action des acides.* — Les acides énergiques se comportent avec l'acide cyan-

hydrique d'une façon analogue à celle du cyanogène. Ils fixent de l'eau en donnant du formiate d'ammoniaque (Pelouze[1]) :

$$C^2AzH + 2H^2O^2 = C^2HAzH^4O^4.$$

Si l'on mélange à volumes égaux de l'acide cyanhydrique anhydre et de l'acide chlorhydrique fumant, la température s'élève et, en cinq minutes, le tout se prend en une masse contenant du sel ammoniac et de l'acide formique.

L'acide sulfurique qui est resté en contact quelque temps avec l'acide cyanhydrique donne, quand on le distille, de l'acide formique; mais il faut, pour cela, que l'acide sulfurique ne soit pas employé en trop grande quantité; il faut en outre se tenir entre certaines limites de concentration. Trop dilué il n'agit plus, trop concentré il décompose l'acide formique produit, en donnant de l'oxyde de carbone. Ceci explique la nécessité d'employer dans la préparation de l'acide cyanhydrique par le cyanure jaune et l'acide sulfurique, un acide dans un certain état de dilution. L'acide concentré donne en effet de l'oxyde de carbone.

Les hydracides gazeux donnent avec l'acide cyanhydrique des produits d'addition cristallisés (Gautier) :

HCy,HCl ([2]) ; HCy,HI ([3]); 3HBr2HCy ([4]).

Chlorhydrate d'acide cyanhydrique (Gautier)[5]. — Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique sec à travers de l'acide cyanhydrique anhydre, maintenu à — 15° dans un fort matras, il s'en dissout une grande quantité. Quand la liqueur en est saturée, on la retire de la glace; il n'y a pas eu jusqu'alors de combinaison, mais si l'on ferme le matras et qu'on le porte à 35 ou 40°, puis qu'on le laisse refroidir, il s'y produit à un moment donné une vive réaction, avec dégagement de chaleur : la masse cristallise; on décante la liqueur qui reste, on la sature de nouveau d'acide chlorhydrique et l'on recommence plusieurs fois.

La masse cristalline est d'abord chauffée à 40 ou 50° dans le matras même où on l'a recueillie, puis on la pulvérise rapidement et on la chauffe quelques instants à 30° dans le vide. Le produit ainsi préparé et analysé correspond à la formule C^2AzH,HCl.

Lorsqu'on le chauffe rapidement on peut le volatiliser sans résidu, mais non sans une décomposition partielle en acide cyanhydrique et acide chlorhydrique; une portion se volatilise simultanément sans décomposition.

Ce composé se décompose facilement; il est très hygrométrique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool absolu, l'acide acétique, le chloroforme; mais il s'altère rapidement dans chacun de ces dissolvants.

La dissolution aqueuse donne de l'acide formique et du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition résulte de la fixation de quatre équivalents d'eau sur

1. *Ann. Chim. Phys.* t. XLVIII, p. 395.
2. *Bull. Soc. Chim.* (II), t.4, p. 51, 88, 431; *id.*, t. II, 8 p. 285.
3. *Id.*, II, t. 4, p. 88, 432.
4. *Id.*, II, t. 4, p. 51, 88, 431.
5. *Ann. Chim. Phys.* (4). XVII, p. 128.

l'acide cyanhydrique ; avec l'alcool absolu il donne du chlorhydrate de méthényldiamine,

$$\left.\begin{matrix}C^2H\\H^5\end{matrix}\right\} Az^2,HCl.$$

On peut donner à la formule HCy,HCl une autre disposition de forme, semblable au chlorhydrate de méthényldiamine, c'est alors le chlorure de méthénylammonium,

$$\left.\begin{matrix}C^2H\\H\end{matrix}\right\} Az,Cl,$$

et cette réaction de l'alcool devient

$$2\left.\begin{matrix}(C^2H)'''\\H\end{matrix}\right\} Az,Cl + 2\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H)'''\\H^5\end{matrix}\right\} Az^2,HCl + C^4H^5Cl + \left.\begin{matrix}C^2HO^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\} O^2;$$

on obtient donc en outre de l'éther chlorhydrique et du formiate d'éthyle.

Le bromhydrate d'acide cyanhydrique se prépare d'une façon analogue; il se dépose en petits grains, insolubles dans l'eau et le chloroforme; l'eau les décompose en acide bromhydrique, ammoniaque et acide formique. M. Gal [1] lui assigne la composition HCy,HBr. Suivant M. Gautier, la formule est 2HCy,3HBr.

L'iodhydrate a pour formules HCy,HI (Gautier) [2]. Sa préparation est analogue à celle des précédents; il se sublime sans fondre entre 300 et 400°. L'eau le décompose en iodhydrate d'ammoniaque et acide formique.

Action de l'acide sulfurique [3]. — Il n'y a pas combinaison entre cet acide cyanhydrique, à la température ordinaire; mais ce mélange, chauffé en vase clos, vers 30 ou 35°, ne tarde pas à brunir, et lorsqu'on ouvre les tubes, il se dégage de grandes quantités d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'azote, provenant de la décomposition des deux acides.

En traitant le chlorhydrate d'acide cyanhydrique par l'acide sulfurique monohydraté, l'acide chlorhydrique est déplacé et il n'y a ni acide carbonique, ni acide sulfureux, ni acide cyanhydrique mis en liberté. Cette expérience paraît indiquer l'existence d'une combinaison de ces deux acides (Gautier). Les acides gras n'agissent sur l'acide cyanhydrique qu'à une température élevée ; on obtient avec l'acide acétique de l'acétamide.

11. *Action des oxydes métalliques.* — L'acide cyanhydrique est absorbé par les alcalis, il donne à la température ordinaire des cyanures; on obtient, si l'on chauffe, des formiates et de l'ammoniaque,

$$C^2AzH + KO,HO + H^2O^2 = C^2HKO^4 + AzH^3.$$

Lorsque l'on fait bouillir une dissolution concentrée de cyanure de potassium, il se forme de même du formiate de potasse.

1. Gal, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. IV, p. 431.
2. Gautier. *Id.* (2), t. IV, p. 89.
3. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVII, p. 154.

Suivant Liebig[1], l acide cyanhydrique donne avec le bioxyde de plomb du cyanure de plomb, de l'eau et du cyanogène. Le peroxyde de manganèse absorbe la vapeur d'acide cyanhydrique lorsqu'elle est mêlée d'hydrogène, mais sans dégager de cyanogène.

Dans ces conditions, l'oxyde cuivrique dégage lentement à la température ordinaire du cyanogène et de l'eau[2]. Un certain nombre d'oxydes donnent avec l'acide cyanhydrique, du cyanure et de l'eau, par exemple, l'oxyde de zinc. D'autres donnent, soit des cyanures, soit des cyanures basiques, suivant les proportions : oxyde de mercure. D'autres ne donnent dans ces conditions que des oxycyanures : cadmium, plomb (Joannis[3]).

12. *Action sur les sels.* — Les carbonates alcalins sont partiellement décomposés par l'acide cyanhydrique : il se dégage de l'acide carbonique ; l'acide cyanhydrique ne déplace pas l'acide borique de ses combinaisons. La plupart des acétates sont décomposés par l'acide cyanhydrique ; divers sels d'argent, de cuivre, sont précipités par l'acide cyanhydrique avec formation de cyanure ; l'acétate de plomb avec formation d'un cyanure basique.

Les polysulfures alcalins donnent avec les cyanures des sulfocyanures. L'acide cyanhydrique ne rougit le tournesol que lorsqu'il contient des traces d'un acide fort, sulfurique, chlorhydrique ou même formique.

Combinaisons avec les chlorures. — L'acide cyanhydrique forme avec certains perchlorures des combinaisons bien cristallisées.

Cyanhydrate de perchlorure d'antimoine. — Lorsqu'on mélange de l'acide cyanhydrique anhydre et du perchlorure d'antimoine, le mélange se prend en une masse cristalline. Ce corps se volatilise entre 70° et 100°. En même temps, il se dissocie quelque peu ; il est déliquescent ; il donne avec l'eau de l'acide antimonique ; sa formule est $SbC^5,3HCy$.

Cyanhydrate de perchlorure d'étain. — Comme le précédent, on peut l'obtenir par le mélange des deux liquides ou en faisant arriver de l'acide cyanhydrique en vapeur dans du perchlorure d'étain ; dans ce cas, le composé est mieux cristallisé ; il se dissocie facilement ; il est très volatil. L'eau le décompose ; sa formule est $SnCl^2,HCy$.

Cyanhydrate de perchlorure de titane. — Wöhler[4] l'a obtenu comme les précédents ; lorsqu'on mêle le perchlorure de titane et l'acide cyanhydrique anhydre, il se forme une masse cristalline qui est une combinaison des deux. C'est un corps jaune citron se volatilisant au-dessous de 100° ; il cristallise en octaèdres rhomboïdaux. A l'air humide, il dégage des fumées et de l'acide cyanhydrique. Si on le

1. Liebig, *Ann. Pharm.* XXXV, p. 3.
2. Il s'est probablement formé d'abord de l'eau et du cyanure cuivrique ; celui-ci s'est ensuite décomposé en cyanogène et cyanure cuivreux qui est plus stable.
3. Joannis, *Ann. Chim. Phys.*, XXVII, 482.
4. Wöhler, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXIX, p. 184.

dirige à travers un tube chauffé au rouge, il se dépose sur les parois de l'azoture de titane, mêlé d'une petite quantité de carbone.

Cyanhydrate de perchlorure de fer. $Fe^2Cl^3,2HCy$. — Ce composé se forme lorsqu'on mélange du perchlorure de fer et de l'acide cyanhydrique anhydre en donnant un composé brun qui se solidifie bientôt. Cette masse est déliquescente et dégage de l'acide cyanhydrique. Elle fond à 100°. Elle s'unit à l'ammoniaque en donnant une poudre d'un noir verdâtre qui se dissout dans l'eau avec séparation de bleu de Prusse. Ce composé, lorsqu'on le chauffe, donne du sel ammoniac, de l'oxyde de fer, de l'acide cyanhydrique et du protochlorure de fer.

L'acide cyanhydrique anhydre, placé au-dessus du trichlorure de phosphore[1] (sans mélanger les deux corps), étant ensuite abandonné dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau, se transforme en peu de temps en acide phosphoreux, sel ammoniac et acide formique.

13. *Action sur quelques substances organiques. Aldéhydate*[2] *d'acide cyanhydrique*. (Gautier). — Lorsqu'on mêle une molécule d'aldéhyde ordinaire récente et bien sèche à une molécule d'acide cyanhydrique, ces deux composés se dissolvent sans réagir, et l'action de la chaleur à 100° ou au-dessus ne peut hâter leur combinaison. Mais si on laisse ces corps en contact pendant huit à dix jours à une température de 25 à 30 degrés, leur union se produit petit à petit, quoique la liqueur reste parfaitement transparente et le plus souvent incolore. Soumise alors à la distillation, elle commence à bouillir vers 160 degrés et passe presque entièrement de 174 à 185° avec un point d'ébullition constant entre 182 et 184 degrés. Mais si l'on redistille le liquide recueilli à cette température, on s'aperçoit alors qu'une grande partie repasse de 40 à 60 degrés et qu'il s'est formé par la vaporisation ménagée du corps bouillant à 182 degrés, un mélange contenant, avec une petite quantité de celui-ci, une notable proportion des corps générateurs, proportion qui diminue beaucoup si l'on pousse vivement la distillation. Ce liquide ainsi dissocié, à la température même de son point d'ébullition, bout de nouveau à 183°, après quelques jours, si on l'abandonne à lui-même.

Le corps ainsi obtenu répond à la composition $C^2AzH,C^4H^4O^2$; il résulte de l'union de ces deux composés à équivalents égaux.

Cette réaction se produit toujours quelle que soit la composition relative du mélange employé, quand la température reste comprise entre 20 et 100 degrés. A une température plus basse, l'aldéhyde éprouve seulement une modification isomérique et se transforme en paraldéhyde.

Cette combinaison d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique est un liquide incolore, d'aspect huileux, d'odeur légère, de saveur amère et âcre; elle ne cristallise pas à — 21°, mais devient alors sirupeuse et épaisse. Elle se dissocie vers 180° en vase clos. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool absolu en toutes proportions.

1. *Bull. Soc. Chim.* (II), t. IV, p. 26.
2. *Bull. Soc. Chim.*, (II), t. VIII, p. 277, et *Ann. Phys Chim.* (5), t. XLIII, p. 237; *Ann. Phys. Chim.* (4), t. XVII, p. 155 et 148.

M. Gauthier a obtenu des composés analogues quoique plus difficilement avec les aldéhydes benzoïque[1], valérique, œnanthylique et caprylique. Il n'a pas obtenu de combinaisons entre l'acide cyanhydrique et les aldéhydes polymères, comme la paraldéhyde et l'aldéhyde divalérique.

Lorsqu'on mélange de l'aldéhyde ammoniaque et de l'acide cyanhydrique et qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à réaction acide, il se dépose des cristaux qui ont pour composition $C^{18}H^{12}Az^{4}$, que Strecker appelle hydrocyanaldine ; ce composé peut être fondu et volatilisé sans décomposition. Il ne donne pas de précipité avec l'azotate d'argent, à moins que l'on n'ajoute un peu d'acide azotique et qu'on ne fasse bouillir ; il se dépose, dans ce cas, du cyanure d'argent[2].

Lorsqu'on chauffe de l'acide acétique à 200°, dans des tubes scellés, avec de l'acide cyanhydrique, il y a en partie union de ces deux corps avec formation de formacétamide $Az(C^2HO^2)(C^4H^3O^2)H$, qui se dédouble aussitôt en acétamide $Az(C^4H^3O^2)H^2$ et oxyde de carbone ; cette réaction est d'ailleurs limitée par la réaction inverse. L'oxyde de carbone est absorbé par l'acide cyanhydrique (voir Oxyde de carbone).

14. *Action de l'acide cyanhydrique sur la fermentation acétique.* — Il suffit de quantités excessivement faibles d'acide cyanhydrique pour ralentir et même supprimer la fermentation acétique. La levure laissée longtemps au contact d'un acide cyanhydrique fort n'est pas altérée, et si on la débarasse ensuite de cet acide par lavage, elle se comporte comme de la levure ordinaire.

Tandis que la levure ordinaire décompose l'eau oxygénée avec un vif dégagement d'oxygène, la levure contenant un peu d'acide cyanhydrique ne la décompose plus.

L'addition de $\frac{1}{1000}$ d'acide cyanhydrique dans le sang empêche sa putréfaction[3].

15. *Action de l'acide cyanhydrique sur l'économie*[4]. — L'acide cyanhydrique est un poison violent qui agit principalement sur les centres nerveux. Un lapin dans l'œil duquel on place une goutte de l'acide anhydre éprouve presque aussitôt de violentes secousses tétaniques et paraît mort ; cependant, après deux ou trois minutes, on a pu le rappeler à la vie en produisant la respiration artificielle avec de l'air chargé de chlore (Gautier). Les propriétés vénéneuses de cet acide redoutable et surtout son action instantanée ont été exagérées. On peut s'habituer à respirer de l'air fortement chargé de vapeurs cyanhydriques, sans graves accidents. Après un certain temps on perçoit mal l'odeur de l'acide cyanhydrique, mais on s'aperçoit parfaitement de sa présence par une sensation de chaleur à l'arrière-gorge. D'après M. Gautier, ce corps ne produirait pas de nausées comme le font les carbylamines ; l'auteur en a cependant éprouvé à deux ou trois reprises en étudiant ce corps. Le principal malaise que l'on ressent consiste dans des maux de tête d'ailleurs peu persistants. Outre ces accidents passagers relativement peu dange-

1. *Bull. Soc. Chim.*, II, t. 12, p. 56.
2. Strecker, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, t. XLIII, p. 237.
3. Liebig, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, t. XXIII, p. 308.
4. *Bull. Soc. Chim.*, t. II, 9, p. 149; *id.*, II, 25, p. 433; *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVII, p. 167.

reux, parce que ce poison ne s'accumule pas dans l'économie, et se trouve au contraire rapidement éliminé, on éprouve quelquefois à la longue des accidents chroniques du cœur et de la gorge, palpitations et enrouement.

M. Chrestison[1] a proposé d'employer les propriétés vénéneuses de l'acide cyanhydrique dans la pêche des baleines. Souvent, lorsqu'on harponne ces animaux, ils plongent à de grandes profondeurs, emportant le harpon et le câble qui y est attaché et qui se trouvent ainsi perdus. Avec les harpons de M. Chrestison, qui contiennent à leur extrémité une petite fiole en verre mince contenant de l'acide cyanhydrique (30 grammes environ), lorsque le harpon pénètre dans la baleine, l'ampoule se brise dans la plaie et l'acide cyanhydrique agit. Les baleines ainsi harponnées plongent encore, mais beaucoup moins, et leur capture est ainsi beaucoup facilitée.

Composition. — La composition de ce corps a été donnée par Gay-Lussac. Il le fit brûler au moyen de l'oxygène dans un eudiomètre porté à une température assez élevée pour que le corps fût à l'état gazeux. Il introduisait de l'oxygène chargé de vapeurs d'acide cyanhydrique. Il mesurait dans une expérience préalable la quantité d'acide cyanhydrique par la diminution de volume que subissait le mélange lorsqu'on y ajoutait de la potasse. Après l'étincelle, on mesurait de nouveau le volume ; l'acide carbonique était absorbé par la potasse ; nouvelle lecture du volume ; il restait alors un mélange d'azote et d'oxygène. On déterminait l'oxygène en introduisant un excès d'hydrogène, déterminant une nouvelle explosion et prenant pour volume de l'oxygène les deux tiers du volume disparu (vapeur d'eau). On avait ainsi l'azote, l'acide carbonique, et d'après l'oxygène employé et l'oxygène brûlé, on avait la quantité d'hydrogène contenue dans l'acide cyanhydrique. On trouve ainsi que l'acide cyanhydrique est formé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène unis sans condensation.

Sa densité de vapeur 0,937 (à 100° est environ treize fois et demie celle de l'hydrogène, tandis que son équivalent en poids est 27. Son équivalent en volumes est donc 4.

On peut aussi faire cette analyse d'une façon plus commode par le procédé des analyses organiques.

Données thermiques[2]. — La chaleur de formation de l'acide cyanhydrique a été déterminée par M. Berthelot. La chaleur de formation depuis les éléments est négative ; on a :

C^2 diamant $+ Az + H = C^2AzH$	gazeux	$-29^c,5$
	liquide	$-23^c,8$
	dissous	$-23^c,4$.

Depuis le cyanogène gazeux et l'hydrogène, cette chaleur de formation est au contraire positive :

Cy gaz. $+$ HCy	gazeux	$+ 7^c,8$
	liquide	$+ 13^c,5$
	dissous	$+ 13^c,9$.

1. Schweg, *Zeitsch. für Pharm.*, 1861, p. 56, et *Répert. Chim. appl.*, t. III, p. 238.
2. *Ann. Chim. Phys.* (4), VI, p. 432.

Ce nombre $+ 13^c,9$ est voisin du nombre correspondant relatif à l'acide iodhydrique. On a :

$H + Cl = HCl$ dissous		$+ 39^c,3$
$H + Br$ gazeux $= HBr$ dissous		$+ 33^c,1$
$H + I$ gazeux $= HI$ dissous		$+ 16^c,2$
$H + Cy$ gazeux $= HCy$ dissous		$+ 13^c,9.$

La chaleur latente de volatilisation de l'acide cyanhydrique est de $5^c,7$ pour un équivalent (27 grammes).

La chaleur de formation de l'acide cyanhydrique a été déterminée en décomposant ce corps anhydre par l'acide chlorhydrique concentré suivant la réaction

$$C^2AzH + HCl + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + AzH^4Cl.$$

La réaction est d'abord faite sur les liqueurs concentrées; une fois terminée, on étend d'eau et l'on mesure la chaleur dégagée pendant les deux périodes de la réaction.

Azulmines. — On désigne sous le nom d'azulmine et d'acide azulmique un certain nombre de composés, mal définis, obtenus dans la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique absolument pur ne se décompose pas[1]. Lorsqu'il contient, au contraire, des traces d'ammoniaque, il se décompose plus ou moins rapidement[2]. La lumière active sensiblement cette décomposition. Les ballons scellés où cette décomposition s'effectue ne contiennent pas, à la fin, de gaz sous pression. On trouve une matière brune et visqueuse contenant du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'acide azulmique. L'acide contenant un peu d'eau se conserve beaucoup mieux. La présence des alcalis accélère la décomposition, celle des acides la retarde.

Une des causes principales de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique anhydre tient à la façon dont on a desséché ce corps; si l'on a employé du chlorure de calcium alcalin, comme cela arrive très souvent, il s'est formé d'abord du cyanure de calcium qui s'est ensuite décomposé rapidement en présence de la vapeur d'eau en mettant en liberté de l'ammoniaque. C'est à cette ammoniaque que doit être attribuée l'altération de l'acide cyanhydrique.

D'après Lange et Wippermann, il se forme d'abord dans la décomposition de l'acide cyanhydrique un polymère, l'acide tricyanhydrique $(C^2AzH)^3$, dont la décomposition ultérieure donne lieu aux azulmines.

Les produits de cette décomposition ont été étudiés par divers auteurs, Proust, Gay-Lussac, Johnston, Boulay, Gmelin, Pelouze et Richardson, Spencer, Thaulow, Delbruck, Gautier, etc. Tous ne leur assignent pas les mêmes propriétés; tantôt ils sont en partie solubles et tantôt non. Cela tient, d'après M. Gautier, à ce que, au début, quand la polymérisation n'est pas complètement achevée, ils sont en partie solubles. Mais si l'on examine la matière après un certain temps, elle est tout à fait insoluble. Sauf Boulay, qui assigne à l'acide azulmique la composition $C^{10}Az^4H^2$

1. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVII, p. 119.
2. *Bull. Chim. Phys.*, II, 17, p. 7, et II, 1, p. 274; II, 19, p. 454, et II, 22, p. 506.

dans laquelle il n'entre pas d'oxygène, les auteurs sont d'accord pour y admettre l'existence d'oxygène. La formule donnée par Johnston est $C^6H^6Az^4O^4$, celle donnée par Delbrück est $C^8H^2Az^4O^2$, celle donnée par Pelouze et Richardson $C^8H^4Az^4O^4$, enfin celle de M. Gautier $C^6H^3Az^3O^2$.

D'ailleurs l'origine des divers acides azulmiques analysés par ces auteurs était différente. Le composé de Johnston provenait de la décomposition de l'acide cyanhydrique. Delbrück purifiait le composé de Johnston en le dissolvant dans l'acide nitrique et précipitant la solution par l'azotate d'argent de façon à avoir un azulmate d'argent. C'est l'acide provenant de ce composé qu'il a étudié. Le composé de Pelouze et Richardson était le corps brun qui se forme par l'action du cyanogène sur l'eau. Le corps étudié par M. Gautier provenait de la décomposition de l'acide cyanhydrique. Il considère la masse noirâtre que l'on obtient ainsi comme contenant :

1° Une portion volatile à 100°, contenant de l'eau, de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque;

2° Une partie peu abondante, soluble dans l'alcool à 90° et cristallisant en houppes;

3° Une portion soluble en brun dans la potasse étendue;

4° Une autre portion soluble dans la potasse concentrée et dans les acides azotique et sulfurique;

5° Enfin une matière poisseuse peu abondante et insoluble dans les acides concentrés.

C'est cette quatrième partie que M. Gautier a analysée.

On peut remarquer que ces composés ont entre eux des relations assez simples; ainsi :

$$\underset{\text{Delbruck.}}{C^8H^2Az^4O^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Pelouze et Richardson.}}{C^8H^4Az^4O^4}.$$

$$\underset{\text{Pelouze et Richardson.}}{C^8H^4Az^4O^4} = \underset{\text{Gautier.}}{C^6H^3Az^3O^2} + C^2AzO, HO$$

M. Gautier donne pour ces quatre composés les formules de constitution suivantes :

$$\text{Composé de Pelouze.} \left[Az \begin{cases} CO \\ H \end{cases} AzCH \right]^2$$

$$\text{Delbruck.} \left[Az \begin{cases} CO \\ H \end{cases} AzCH \right] 2CAz.$$

$$\text{Gautier.} \left[Az \begin{cases} CO \\ H \end{cases} 2AzCH \right]^3.$$

$$\text{Johnston.} \left[Az \begin{cases} CO \\ H \end{cases}, AzCH \right], \left[Az \begin{cases} CO \\ H \end{cases}, AzH^3 \right].$$

Suivant M. Gautier, la décomposition de l'acide cyanhydrique contenant de l'eau peut s'exprimer par la formule suivante :

$$15C^2AzH + 6H^2O^2 = C^{18}H^9Az^9O^6 + 3(C^2Az, C^2O^2H^2, nAzH^3) + 3(1-n)AzH^3.$$

Le composé $C^2AzHC^2H^2O^2$ est le cyanhydrate d'aldéhyde méthylique, composé

absorbant facilement une portion de l'ammoniaque avec laquelle il se trouve en présence. Ce corps se trouve dans la partie soluble de la masse noire provenant de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique qui contient un peu d'eau.

ACIDES POLYCYANHYDRIQUES [1]

En étudiant l'action des chlorhydrates et iodhydrates d'acide cyanhydrique sur le cyanure d'argent, M. Gautier n'a obtenu avec le chlorhydrate que du chlorure d'argent et de l'acide cyanhydrique ordinaire. L'iodhydrate d'acide cyanhydrique, bien mélangé avec du cyanure d'argent et chauffé légèrement, donne lieu bien avant 100° à une vive réaction : pendant ce temps, il ne se dégage aucun gaz, si ce n'est une très faible quantité de vapeurs d'acide cyanhydrique. Toute la masse est devenue en même temps dure et solide, grise si l'on a opéré avec précaution, brune si la réaction n'a pas été ménagée. Cette masse se compose d'iodure d'argent et d'une matière grise ayant pour composition centésimale celle de l'acide cyanhydrique, puisqu'aucun gaz ne s'est échappé, si ce n'est un peu d'acide cyanhydrique, ce qui ne change pas la composition de la masse.

Ce polymère d'acide cyanhydrique est très stable. On peut le chauffer jusqu'à 180° sans l'altérer. Son insolubilité dans les divers réactifs a empêché de pousser plus loin son étude.

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés vers 40 ou 60° un mélange fait à parties égales d'acide cyanhydrique anhydre et d'épichlorhydrine $C^6H^5ClO^2$, il se forme un corps solide, d'abord examiné par Lange. Mais ce corps, même après plusieurs cristallisations, ne présentait pas de composition bien constante; il lui attribua cependant la formule $(HCy)^3$ comme se rapprochant de ses analyses et comme concordant avec l'action de ce corps sur les alcalis :

$$H^3C^6Az^3 + 2BaO,HO + 3H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + 2BaOCO^2 + 2AzH^3.$$

Wippermann a repris ces expériences et a montré que ce polymère se formait toutes les fois que l'on mettait en présence de l'acide cyanhydrique, en solution étendue ou concentrée, pendant une semaine environ, en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. La masse qui prend naissance dans cette action contient aussi de l'acide azulmique. On retire l'acide tricyanhydrique en traitant le tout par l'éther et évaporant ce liquide qui a dissous de l'acide tricyanhydrique. Ce composé se présente alors sous forme de cristaux appartenant au système triclinique. En les chauffant rapidement on peut les fondre vers 180°, mais ils s'altèrent déjà au-dessous de cette température. Ils se décomposent plus facilement et avec dégagement d'acide cyanhydrique quand on les chauffe à une température plus élevée.

1. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVII, p. 156.

Lorsqu'on chauffe ce corps en présence de l'eau et d'un corps oxydant (chlore ou bioxyde de baryum), il se décompose en acide amidoacétique, acide carbonique et ammoniaque. C'est d'après cette réaction que Wippermann lui assigne la constitution suivante :

$$CH(AzH^2) < \begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix}$$

et la réaction est

$$CH(AzH^2) < \begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix} + 4H^2O = 2AzH^3 + \begin{matrix} CH^2(AzH^2) \\ | \\ CO^2H. \end{matrix} + CO^2$$

En présence de l'acide iodhydrique, on obtient du glycocolle, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. La réaction paraît être la suivante :

$$3HCy + 4H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + 2AzH^3.$$

Nous avons déjà vu une réaction analogue se produire par l'action de l'acide cyanhydrique sur le cyanogène.

BIBLIOGRAPHIE

Acide cyanhydrique.

Préparation. — Everitt, Phil. Mag. J., VI, 97.
Kemerich, Br. Arch., XII, 92.
Duflos, Kast. Arch., XIV, 114.
Gise, Scher. Ann., II, 337.
Geiger et Hesse, Ann. Pharm., III, 318.
Wackenroder, N. Br. Arch., XXIX, 35.
Thaulow., J. Ph. Chem., XXXI, 252.
Göbel, N. Tr., V, 2, 22.
Schrader, Berl. Jahr., XXII, 83.
Schrader, Berl. Jahr., XXVII, 2, 73.
Schrader, Br. Arch., II, 59.
Thrommsdorf, Tasch., 1822, 209.
Grischow, Schw. J., XXXIII, 325.
Strathing, Repert., XXV, 159.
Neuhaus, Br. Arch., VII, 71.
Duflos, Kasten Arch., XIV, 114.
Duflos, Br. Arch., XXIX, 65.
Brandes, Br. Arch., II, 74 et 261.
Thrommsdorf, N. Br. Arch., XI, 216.
Robiquet, J. Pharm., XVII, 653.
Gautier, J. Pharm., XIII, 17.
Boudet, J. Pharm., XX, 531.
Liebig, Ann. Pharm., XLI, 288.
Clark, London Med. surg. J., VI, 524.
Clark, J. Ch. Médic., VII, 544.
Duflos, Kasten Arch., XIV, 113.
Schrader, Berl. Jahr., XXII, 97.
Schrader, Br. Arch., II, 59.
Everitt, Phil. Mag. J., VI, 100.
Souheirau, N. J. Pharm., I, 121.
Trauwtein, Rep., XI, 13.
Robiquet, J. Pharm., XVII, 553.
Gautier, J. Pharm., XIII, 17.
Wohler, Berzelius Lehr., I, 816.
Schultz, Scher. Ann., VI, 310.

Propriétés. — Cooper, Phil. Mag. J., XIV, 186.
Millon, N. Ann. Chim. Phys., XIII, 40.
Serullas, Ann. Chim. Phys., XXXV, 299.
Serullas, Ann. Chim. Phys., XXXVIII, 370.
Berthollet, Ann. Chim., I, 35.
Berthollet, Stat. Chim., II, 263.
Gay-Lussac, Ann. Chim., XCV, 200.
Gay-Lussac, Schw., XVI, 55.
Gay-Lussac, Gilb., LIII, 168.
Trauwtein, Rep., XI, 115.
Pelouze, Ann. Chim. Phys., XLVIII, 395.
Pelouze, J. Pharm., XVIII, 172.
Pelouze, Ann. Pharm., II, 84.
Kuhlman, Ann. Chim. Phys., XL, 441.
Kuhlman, Schw., XLVI, 356.
Kuhlman, Pogg., XVI, 367.
Geiger, Ann. Pharm., I, 44.
Liebig, Ann. Pharm., XXV, 5.
Trauwtein, Repert., XII, 151.
Lalamd, J. Chim. méd., XIII, 228.
Schrader, Berl. Jahr., XXV, 120.
Kenmerich, Br. Arch., XII, 92.
Duflos, Kast. Arch., XV, 219.
Duflos, Br. Arch., XXIX, 65.
Liebig, Ann. Pharm., XVIII, 70.
Ure, Quaterly J. of Sc., XIII, 321.
Ure, Schw., XXXVI, 282.
Strecker, Ann. Chim. Phys. (3), XLIII, 237.
Liebig, Ann. Chim. Phys. (4), XXIII, 208.
Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4), VI, 632.
Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4), XVIII, 162.
Gautier, Ann. Chim. Phys. (4), XVII, 120.
Bussy et Buignet, Ann. Chim. Phys. (4), III, 250.

ACIDE CYANIQUE

Lorsqu'un courant de cyanogène est dirigé dans une solution de potasse, il est absorbé et il se forme à la fois un cyanure et un cyanate, de même qu'avec le chlore on obtient un chlorure et un chlorate.

Lorsqu'on traite un cyanure alcalin par un corps capable de lui céder de l'oxygène, comme un nitrate, on obtient un cyanate : telles sont les deux principales relations qui lient ce corps à l'étude du cyanogène et à celle des cyanures. Néanmoins certaines de ses propriétés et surtout celles de ses dérivés, du cyanate d'ammoniaque et de son isomère l'urée, en particulier, font qu'il est préférable d'étudier cet acide à un autre point de vue, au point de vue de la théorie des amides. Aussi nous renverrons le lecteur à l'article sur les amides.

CHLORURES DE CYANOGÈNE

On connaît deux chlorures de cyanogène ayant même composition centésimale, mais distincts par une condensation différente. L'un répond à la formule CyCl et l'autre à Cy^3Cl^3. On avait d'abord admis l'existence d'une autre combinaison répondant à la formule Cy^2Cl^2; mais en réalité ce corps n'était pas distinct du chlorure CyCl, seulement ce corps, qui se volatilise vers 15°,5, était obtenu liquide dans certaines expériences, tandis que dans d'autres, où il se trouvait mélangé avec un gaz étranger, on ne pouvait le liquéfier.

CHLORURE DE CYANOGÈNE

CyCl.

C'est à Berthollet que l'on doit la première remarque relative à ce corps; il observa que l'acide muriatique oxygéné (chlore), agissant sur de l'acide prussique,

acquérait une odeur plus piquante, tandis que la dissolution perdait la propriété de précipiter en bleu les sels de fer. Berthollet pensa que l'acide cyanhydrique (qu'il croyait oxygéné) avait fixé une nouvelle quantité d'oxygène. Gay-Lussac après avoir établi la composition de l'acide cyanhydrique montra qu'il se formait dans ces conditions une combinaison à volumes égaux de cyanogène et de chlore; il l'appela acide chlorocyanique. Jusqu'à cette époque, on l'avait cru gazeux; mais par le mode même de préparation employé, chlore et acide cyanhydrique (voir plus loin), il se trouvait mélangé d'acide carbonique, et on ne pouvait le liquéfier. Gay-Lussac montra qu'il était liquide au-dessous de 15°. Voici comment il opérait : il faisait passer un courant de chlore à travers une solution d'acide cyanhydrique jusqu'à ce qu'il y eût un excès de ce gaz (ce dont on s'assurait en essayant si la liqueur possédait des propriétés décolorantes). Il plaçait alors cette solution, qui contenait de l'acide chlorhydrique, du chlorure de cyanogène et l'excès de chlore, dans une éprouvette reposant sur le mercure. On agitait et l'excès de chlore disparaissait à l'état de chlorure mercureux; on plaçait alors l'éprouvette et la petite cuve à mercure sur laquelle elle reposait sous une cloche où l'on faisait le vide; on voyait bientôt du gaz se dégager, gagner la partie supérieure de l'éprouvette, puis la remplir bientôt tout entière, en chassant le mercure d'abord, puis la dissolution; si on laissait alors rentrer l'air sous la cloche, il ne rentrait dans l'éprouvette que du mercure qui s'élevait jusqu'à la partie supérieure si la température était inférieure à 15°. Le chlorure de cyanogène était ainsi liquéfié, parce que l'on avait évité la présence de l'acide carbonique qui se produit dans cette préparation, lorsqu'on fait dégager le chlorure de cyanogène par la chaleur au lieu de le faire par évaporation dans le vide.

Préparation. — Les divers modes de préparation reposent sur l'emploi du chlore et des cyanures ou de l'acide cyanhydrique. Le chlore et le cyanogène ne donnent pas directement de chlorure de cyanogène. Il ne se produit rien à l'ombre; au soleil il se forme un nuage blanc et l'on observe sur les parois de petites gouttelettes oléagineuses, mais ce composé est détruit par le mercure en chlore, qui est absorbé, et en cyanogène, qui reste comme résidu.

Le cyanure le plus fréquemment employé est le cyanure de mercure. Voici le procédé décrit par Serullas; il repose sur la réaction suivante :

$$HgCy + 2Cl = HgCl + CyCl.$$

Il introduisait dans des flacons fermant à l'émeri et pleins de chlore du cyanure de mercure pulvérisé et légèrement humide (5 ou 6 grammes de cyanure par litre de chlore); avec du cyanure de mercure sec, il ne se produit rien à l'obscurité et, au soleil, il se produit une huile spéciale mal étudiée; on abandonnait alors les flacons à eux-mêmes dans l'obscurité pendant 24 heures. Après ce temps, la couleur verte du chlore a disparu et l'on peut constater la présence du chlorure de cyanogène; en mettant le flacon dans un mélange réfrigérant, il se tapisse de cristaux de chlorure de cyanogène. On verse dans chacun des flacons une petite quantité d'eau et l'on agite de façon à dissoudre le chlorure de cyanogène. On réunit toutes ces dissolutions dans un ballon qui doit être aussi empli presque complètement, et on le chauffe à l'aide d'une douce chaleur. Le chorure de cyanogène se

dégage alors ; on le fait passer dans une éprouvette à chlorure de calcium pour le dessécher, puis dans un matras entouré d'un bon mélange réfrigérant. Il est nécessaire de refroidir fortement pour condenser le chlorure de cyanogène, parce qu'il se trouve mélangé d'acide carbonique provenant de la décomposition d'une petite quantité de chlorure de cyanogène en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque, suivant la réaction :

$$C^2AzCl + 4HO = 2CO^2 + AzH^4Cl.$$

Pour éviter la présence de l'acide carbonique, Serullas conseille de prendre le flacon où l'on a ainsi condensé les chlorures de cyanogène et de l'emplir de mercure. On porte alors ce flacon sur la cuve à mercure, et on le laisse revenir à la température ordinaire ; le chlorure de cyanogène se volatilise alors peu à peu. On doit éviter, dans cette préparation, l'action du soleil, et en outre la température ne doit pas dépasser 30° ou 40°.

Wöhler a légèrement modifié ce procédé. Il emploie une dissolution saturée de cyanure de mercure contenant en outre un excès de ce sel en poudre fine et non dissous. Il fait alors passer un courant de chlore de façon à attaquer tout le cyanure de mercure ; il faut agiter fréquemment. On enlève l'excès de chlore en agitant la solution avec du mercure. On achève ensuite la préparation comme il a été dit précédemment. Ce procédé est plus commode.

D'après Weith (*Deuts. chem. Gesells. Ber.* 7, 1745), il arrive parfois, quand on opère ainsi, une explosion violente. Il préfère l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique.

MM. Cahours et Cloez emploient 100 grammes de cyanure de mercure dissous dans 4 litres d'eau qu'ils saturent de chlore à la température de 0°. Le tout est ensuite abandonné dans l'obscurité pendant 24 heures. La réaction est alors terminée ; on chauffe doucement ; le chlore en excès qui se dégage avec le chlorure de cyanogène est absorbé en passant sur de la tournure de cuivre. On le condense ensuite comme à l'ordinaire.

Dreschsel emploie ce procédé ; voici comment il opère. Dans un flacon rempli d'eau aux deux tiers et refroidi à 0° il fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation. Le flacon ayant été taré auparavant, il obtient le poids de chlore par une nouvelle pesée et il ajoute dans le flacon le double du poids de chlore de cyanure de mercure. Le flacon est alors fermé par un bouchon à robinet et abandonné à lui-même dans l'obscurité, pendant 24 heures. Pour avoir du chlorure de cyanogène gazeux, il suffit de chauffer le flacon au bain-marie en ouvrant le robinet. Le dégagement s'arrête lorsqu'on laisse refroidir la bouteille. (Dreschel, *Journ. prakt. Chem.*, t. XVI, p. 223.)

M. Langlois emploie le cyanure de potassium dissous dans le double de son poids d'eau. La dissolution, placée dans un ballon refroidi à zéro, communique d'une part avec un appareil desséchant, se terminant par un tube en U refroidi par un mélange de glace et de sel, et reçoit, d'autre part, un courant de chlore. Si ce gaz arrive lentement, il ne se dégage que du chlorure de cyanogène exempt de chlore ; on peut d'ailleurs mettre, sur le parcours du gaz, du cuivre métallique pour absorber le chlore. Lorsque le dégagement de gaz s'arrête, on interrompt le courant de chlore et l'on chauffe progressivement le ballon contenant le cyanure de potas-

sium; le reste du chlorure de cyanogène se dégage alors; il était probablement engagé dans une combinaison peu stable avec le chlorure de potassium formé; il existe en effet des combinaisons de chlorures métalliques et de chlorure de cyanogène (voir plus loin).

On peut aussi préparer ce corps au moyen de l'acide cyanhydrique. Pour cela, dans de l'acide cyanhydrique assez concentré et placé dans de la glace, on fait passer un courant de chlore; le liquide se sépare, après un certain temps, en deux couches. La couche inférieure est de l'eau contenant un peu d'acide cyanhydrique et de chlorure de cyanogène; la couche supérieure ne contient, au contraire, que peu d'eau, mais beaucoup d'acide cyanhydrique et de chlorure de cyanogène, dans le rapport d'environ 1 du premier pour 2 du second; mais on ne sait si l'on a affaire à une combinaison ou à un simple mélange. Si c'est une combinaison, elle est très instable. La tension de sa vapeur est la même que celle d'un mélange dans les mêmes proportions d'acide cyanhydrique et de chlorure de cyanogène. Lorsqu'on traite ce mélange par l'eau, celle-ci se charge d'acide cyanhydrique et lui en enlève de plus en plus. La séparation est plus complète avec l'oxyde rouge de mercure, et on l'a même utilisée pour la préparation du chlorure de cyanogène pur. Pour cela il suffit d'ajouter, à la couche supérieure dont nous venons de parler, le liquide qui a été entraîné quand on a tratié l'acide cyanhydrique par le chlore et qu'on a eu soin de recueillir au moyen d'un mélange réfrigérant énergique, et de traiter le tout par de l'oxyde de mercure. On fait cette réaction dans un ballon entouré de glace; on ajoute ensuite un peu de chlorure de calcium pour dessécher le corps, puis on retire le ballon de la glace et on le laisse revenir à la température ordinaire, ou même on l'échauffe légèrement, si cela est nécessaire; le chlorure de cyanogène distille alors et est recueilli dans un mélange refrigérant.

Propriétés physiques. — Ce corps bout à 15°,5 sous la pression atmosphérique; on avait autrefois indiqué qu'il se condensait vers —12° ou —15° ou à 0° sous la pression de quatre atmosphères; mais on avait opéré sur un mélange de ce gaz et d'acide carbonique. La densité à l'état gazeux est 2,124; elle est 30 fois environ celle de l'hydrogène. CyCl représente par conséquent quatre volumes.

Il est très soluble dans l'eau et plus encore dans l'alcool et dans l'éther. A 20°,

L'eau dissout	25	volumes de chlorure de cyanogène;
L'éther	50	— — —
L'alcool	100	— — —

Ce phénomène est d'abord une simple dissolution, mais des réactions secondaires interviennent ensuite, au bout de quelques jours (Voir *Propriétés chimiques*). Il se solidifie vers — 5°.

Une petite quantité d'eau, ajoutée à du chlorure de cyanogène liquide, donne une masse liquide composée de deux couches, dont la plus dense contient un peu d'eau et beaucoup de chlorure de cyanogène. On peut la considérer comme une dissolution d'eau dans le chlorure de cyanogène. La couche supérieure est au contraire de l'eau contenant du chlorure de cyanogène en dissolution.

C'est un corps très vénéneux et provoquant en même temps une toux violente et le larmoiement.

Propriétés chimiques. — Le chlorure de cyanogène bien pur se conserve indéfiniment; il n'en est pas de même lorsqu'il contient un excès, même léger, de chlore; dans ce cas, il se polymérise en donnant le chlorure Cy^3Cl^3 solide, qui sera étudié plus loin.

Le chlorure de cyanogène ne brûle pas. Les métaux, légèrement chauffés, décomposent le chlorure de cyanogène en donnant, suivant leur nature, un chlorure et un cyanure ou un chlorure et du cyanogène :

$$CyCl + 2K = KCl + KCy$$
$$3CyCl + Sb = SbCl^3 + 3Cy.$$

L'eau à 100° exerce sur ce corps une action remarquable; tandis que l'oxygène libre ne peut décomposer le chlorure de cyanogène, l'eau, qui peut agir à la fois par son hydrogène et par son oxygène, le décompose; on obtient ainsi de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque qui s'unissent et de l'acide carbonique. Si l'on remarque que ces deux gaz sont les produits de décomposition de l'acide cyanique, on peut admettre que le chlorure de cyanogène s'est d'abord décomposé en acide chlorhydrique et acide cyanique, et que les produits réellement observés, chlorhydrate d'ammoniaque et acide carbonique, résultent de la décomposition de l'acide cyanique et de l'action de l'acide chlorhydrique, simultanément produits, sur ces produits de décomposition.

Le chlorure de cyanogène et le gaz ammoniac secs réagissent l'un sur l'autre, en donnant un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de cyanamide, que l'on avait d'abord considéré comme une combinaison (chlorhydrate de cyanamide).

Cette réaction est générale : lorsqu'on emploie, au lieu de gaz ammoniac, une ammoniaque composée, on obtient une cyanamide, où un équivalent d'hydrogène est remplacé par un radical alcoolique. On a, par exemple, avec l'aniline[1] :

$$CyCl + 2\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ \end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}AzCl + AzH(C^{12}H^5)Cy.$$

Cette réaction n'est d'ailleurs pas la seule qui se produise, par suite d'une réaction secondaire, qui consiste dans la combinaison de l'aniline avec la phényl-cyanamide formée. L'équation suivante rend compte de cette formation :

$$CyCl + 3\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl + [AzH(C^{12}H^5)Cy]C^{12}H^7Az :\\ \text{Mélaniline.}\end{matrix}$$

Le procédé le plus commode pour montrer cette action, consiste à faire passer un courant de chlorure de cyanogène dans une dissolution de gaz ammoniac dans de l'éther anhydre.

L'action des alcalis se rapproche de celle de l'eau; mais ici l'acide cyanique formé n'est pas détruit, au moins lorsqu'on n'emploie pas un excès de potasse, il s'unit avec une portion de l'alcali employé :

$$CyCl + 2KO,HO = KCl + KO,CyO + 2HO.$$

1. Wurtz, *Comptes rendus*, t. XXVI, p. 368

L'action de l'alcool donne différents produits ; on observe d'abord une ample dissolution du chlorure de cyanogène dans l'alcool ; puis la réaction s'accomplit peu à peu, à la température ordinaire. En chauffant la dissolution en vase clos à 80°, on accélère cette décomposition. On observe, dans les produits ainsi obtenus, de l'acide chlorhydrique, du carbamate et du carbonate d'éthyle. On peut expliquer ces formations par les formules suivantes :

$$C^2AzCl + C^4H^6O^2 + H^2O^2 = HCl + C^2O^2(C^4H^5O^2)(AzH^2).$$
carbamate d'éthyle

$$C^2AzCl + 2C^4H^6O^2 + H^2O^2 = AzH^4Cl + C^2O^2\,(C^4H^5O^2)(C^4H^5O^2).$$
carbonate d'éthyle

Cette réaction est aussi générale. M. Wurtz a obtenu, avec les alcools méthylique et amylique, les composés analogues[1].

L'alcoolate de soude donne avec le chlorure de cyanogène gazeux un corps isomère de l'éther cyanique de M. Wurtz, c'est la cyanétholine.

Le chlorure de cyanogène réagit sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium ; les produits qui se forment dans cette réaction paraissent assez complexes; cependant, ils sont probablement formés de benzonitrile. Cette action a été étudiée par M. Friedel[2].

Le chlorure de cyanogène ne précipite pas l'azotate d'argent ; il se combine facilement avec des chlorures métalliques; on connaît ses combinaisons avec les chlorures de bore, de titane, d'antimoine et de fer.

Chlorure de bore et de cyanogène. — Ce composé a pour formule $BoCl^3,CyCl$. On l'obtient en faisant passer un courant de chlorure de cyanogène gazeux dans du chlorure de bore liquide; il est absorbé rapidement avec un dégagement de chaleur très notable, et il se forme une masse blanche molle qui est formée d'équivalents égaux de ces deux chlorures. Ce composé donne des fumées à l'air ; il a l'odeur du chlorure de cyanogène, ce qui tient peut-être à sa décomposition par la vapeur d'eau. Ce corps, en effet, traité par l'eau, se dédouble en acide chlorhydrique, acide borique et chlorure de cyanogène.

Chlorure de cyanogène et de titane. — On l'obtient, comme le précédent, par l'action d'un courant de vapeur de chlorure de cyanogène passant dans du chlorure de titane; la masse s'échauffe puis cristallise par refroidissement, surtout en présence d'un excès de chlorure de titane. Les cristaux sont jaune citron, très volatils ; ils se subliment au-dessous de 100°. Il est décomposé par l'eau, comme le précédent, avec mise en liberté de chlorure de cyanogène.

On n'a pas observé de combinaison semblable avec le chlorure d'étain.

Chlorure d'antimoine et de cyanogène. — Il a pour formule $SbCl^5CyCl$. Même procédé de préparation que pour les corps précédents. Il est un peu moins stable. Chauffé, il se sublime en partie et en partie se décompose. La décomposition par

1. Wurtz, *Comptes rendus*, t. XXII. p. 503, et t. XXIV, p. 439.
2. Friedel et Crafts, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 2.

l'eau est instantanée. Tous ces chlorures doubles absorbent facilement l'ammoniaque.

Chlorure double de fer et de cyanogène. — Il a pour composition $Fe^2Cl^3,CyCl$. Le chlorure de cyanogène gazeux est absorbé par le chlorure ferrique avec un dégagement de chaleur tel que la masse entre en fusion. Il est difficile d'obtenir ce composé avec tout le chlorure de cyanogène qu'il devrait contenir d'après la formule écrite plus haut ; cela tient à sa tension de dissociation, qui est plus marquée que pour les corps précédents. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose assez rapidement, et une portion du chlorure de cyanogène ainsi mis en liberté se polymérise en donnant du chlorure solide. L'eau le décompose immédiatement.

Chlorure de cyanogène et cyanure d'éthyle. — Ce composé a pour formule $C^4H^5Cy,CyCl$; le composé se forme lorsqu'on fait passer un courant de chlorure de cyanogène dans du cyanure d'éthyle; le composé volatil qui se forme dans cette réaction bout entre 60° et 80°; il irrite fortement les yeux. Peu à peu, ce composé se dédouble en cyanure d'éthyle et chlorure de cyanogène solide Cy^3Cl^3. L'eau le décompose de suite.

Analyse. — Gay-Lussac a déterminé sa composition, bien qu'il ait eu affaire à un mélange d'acide carbonique et de chlorure de cyanogène. Il a opéré par combustion eudiométrique. Il ajoutait au mélange de ces deux gaz, de l'oxygène et un mélange détonant, pour déterminer la combustion du chlorure de cyanogène.

Les analyses faites depuis sur un produit pur ont confirmé ces expériences et montré que 4 volumes de vapeur de chlorure de cyanogène contiennent 2 volumes de cyanogène unis à 2 volumes de chlore. Ces expériences ont été effectuées par le procédé général des analyses organiques.

Données thermiques. — La chaleur de formation du chlorure de cyanogène a été déterminée par M. Berthelot en décomposant le chlorure de cyanogène par la potasse, en proportion telle qu'à un équivalent de chlorure de cyanogène correspondait un peu plus de trois équivalents de potasse. Le chlorure de cyanogène se décompose dans ces conditions en donnant un mélange mal défini de chlorure de potassium, d'isocyanate de potasse et de carbonate de potasse et d'ammoniaque; aussi ne peut-on prendre cet état comme état final ; on traite la liqueur alors par l'acide chlorhydrique, et l'on mesure le nouveau dégagement de chaleur qui se produit. A la fin de la réaction, qui n'est pas instantanée, il ne reste dans la liqueur que du chlorure de potassium, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide carbonique dissous.

Il est nécessaire, pour éviter des pertes de chlorure de cyanogène, de renfermer ce corps dans une ampoule. On refroidit l'ampoule de façon qu'en brisant la pointe il n'y ait pas de pression, et par suite pas de projection de chlorure de cyanogène ; l'ampoule ainsi refroidie est lestée avec un gros fil de platine, de façon à ce qu'elle reste sous l'eau, même étant vide. On note la température de l'ampoule, on la place dans le calorimètre contenant la dissolution de potasse et l'on brise la pointe aussitôt ; la vapeur de chlorure de cyanogène sort peu à peu et se décompose en

même temps; à la fin de l'expérience, on brise l'ampoule complètement pour détruire les dernières portions du chlorure de cyanogène.

La somme des deux quantités de chaleur dégagées pendant les deux périodes de l'expérience, représente la chaleur dégagée dans la réaction :

$$CyCl + 4KO \text{ dis.} + 4HCl \text{ dis.} = C^2O^4 + AzH^4Cl + 4KCl.$$

On tire de là la chaleur de formation du chlorure de cyanogène; connaissant en outre la chaleur latente de vaporisation, on a toutes les données thermiques nécessaires. On a trouvé ainsi :

$$C^2 \text{ diamant} + Az + Cl = CyCl \begin{cases} \text{gazeux} - 35^C,7 \\ \text{liquide} - 27^C,2 \end{cases}$$

$$Cy + Cl = CyCl \begin{cases} \text{gazeux} + 1^C,6 \\ \text{liquide} + 9^C,9. \end{cases}$$

Chaleur de volatilisation d'un équivalent de chlorure de cyanogène $+ 8^C$.

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE.

Cy^3Cl^3.

Le chlorure de cyanogène solide a été observé pour la première fois par Serullas en 1827, mais il le considérait comme une combinaison du précédent avec un excès de chlore. Liebig reprit cette étude et montra qu'il avait la même composition centésimale que le cyanure liquide CyCl. Le chlorure de cyanogène solide Cy^3Cl^3, polymère du précédent, s'obtient lorsqu'on emploie un excès de chlore dans la préparation du chlorure CyCl. Alors au bout de quelques jours le liquide laisse déposer des cristaux qui ont la même composition que le chlorure CyCl. L'action de la lumière favorise cette polymérisation. On a été conduit à donner à ce composé la formule Cy^3Cl^3, d'abord à cause de sa densité de vapeur qui est trois fois plus considérable que celle du chlorure gazeux, et ensuite à cause de la décomposition de ce corps sous l'influence de l'eau et des alcalis en acide chlorhydrique et acide cyanurique dont la composition est $Cy^3O^3,3HO$ (voir amides) :

$$Cy^3Cl^3 + 3H^2O^2 = Cy^3O^3,3HO + 3HCl.$$

On comprend que la présence d'un alcali pouvant s'unir aux produits de cette décomposition la rende plus rapide, c'est là une question de thermochimie, et l'expérience la vérifie parfaitement.

On peut aussi effectuer le passage inverse de l'acide cyanurique en chlorure de cyanogène solide, en le chlorurant au moyen d'un corps fréquemment usité pour cet usage en chimie organique, le perchlorure de phosphore. Ce corps cède une partie de son chlore en absorbant de l'oxygène et passant à l'état d'oxychlorure. On a :

$$Cy^3O^3,3HO + 3PhCl^5 = 3PhCl^3O^2 + 3HCl + Cy^3Cl^3.$$

Un procédé de préparation avantageux est justement fondé sur cette réaction

On met dans une cornue munie d'un ballon refrigérant de l'acide cyanurique, bien sec, intimement mélangé avec six fois son poids environ de perchlorure de phosphore. On chauffe doucement; ce qui passe à la distillation consiste principalement en oxychlorure de phosphore et chlorure de cyanogène solide, qui est dissous dans l'oxychlorure. En traitant le liquide par l'eau, on décompose l'oxychlorure de phosphore, et il se précipite du chlorure de cyanogène solide, que l'on lave à l'eau et que l'on fait cristalliser dans l'éther. Ce procédé réussit parfaitement, surtout en employant une quantité un peu notable d'acide cyanurique; il donne un produit tout à fait pur. On peut aussi effectuer la même décomposition en tubes scellés chauffés vers 150 ou 200°, puis ouvrir les tubes et traiter leur contenu par l'eau; mais ce procédé est moins commode.

On a aussi employé pour cette préparation la décomposition du sulfocyanate de potasse par le chlore. Le sulfocyanate de potasse, aussi sec que possible, est placé dans une cornue tubulée, légèrement chauffée et traversée par un courant de chlore sec. Il se forme dans cette action du chlorure de cyanogène solide et du chlorure de soufre qui distille, en entraînant une partie du chlorure de cyanogène, tandis que l'autre tapisse les parois de l'appareil. On recueille ces cristaux et l'on évapore le liquide distillé dans un courant de chlore, qui entraîne le chlorure de soufre. On obtient ainsi une nouvelle quantité de cristaux de chlorure de cyanogène solide, mouillés d'un liquide jaune ayant un point d'ébullition assez élevé. On réunit alors tous les cristaux et on les distille dans un courant de chlore. Il ne reste à la fin, dans la cornue, que le liquide jaune qui bout à une plus haute température. C'est le procédé de Liebig.

On peut aussi exposer au soleil un mélange de chlore en excès et de cyanure de mercure; le liquide qui se forme ainsi, conservé en tubes scellés, donne bientôt des cristaux de cyanogène solide.

Propriétés physiques. — Les cristaux que l'on obtient par un de ces procédés sont de petites aiguilles de densité 1,32, fondant à 140° en un liquide transparent, qui bout à 190°. Sa densité de vapeur d'après Bineau[1] est 6,35; elle correspond à quatre volumes. Son odeur est piquante et rappelle à la fois celle du chlore et de la souris; elle provoque facilement le larmoiement. Il est très vénéneux; à la dose de 5 centigrammes, il tue les lapins.

Ce corps se dissout peu dans l'eau; sa solution aqueuse s'altère d'ailleurs rapidement : il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanurique. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther; c'est principalement ce dernier composé que l'on emploie pour obtenir de beaux cristaux; l'eau le précipite de ses solutions alcooliques ou éthérées. La solution alcoolique se conserve quand elle est faite avec de l'alcool absolu.

Les alcalis décomposent le chlorure de cyanogène de la même façon que l'eau : on obtient un chlorure et un cyanurate. L'ammoniaque, en solution alcoolique, agit comme les alcalis fixes. En solution aqueuse, elle donne de la chlorocyanuramide $Cy^3(AzH^2)^2Cl$.

1. Bineau, *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LXVIII, p. 424

Huile chlorocyanique. — On a désigné sous ce nom un composé d'aspect huileux, découvert par Gay-Lussac, et qui contient du chlore, du carbone et de l'azote. Ce corps, peu connu, se produit dans l'action du chlore sur un certain nombre de composés du cyanogène, lorsqu'on opère au soleil. Pour préparer ce corps, dans un flacon d'un litre, plein de chlore, on met 5 grammes de cyanure de mercure et on expose le tout au soleil; après une heure ou deux, on voit déjà des gouttes liquides ruisseler le long des parois. A la lumière diffuse, la décomposition est plus lente et moins complète. On sépare l'huile ainsi formée de l'eau qui se trouve avec, et qui contient beaucoup de chlorure de cyanogène; on la conserve dans des tubes sous une couche d'eau. Bouis emploie le même procédé, mais opère un peu différemment; il emploie une solution saturée à chaud de cyanure de mercure qu'il place, lorsqu'elle est chaude encore, dans un flacon plein de chlore, exposé au soleil. On renouvelle le chlore dans le flacon au fur et à mesure qu'il disparaît, et l'on s'arrête lorsque le gaz du flacon possède une teinte verte permanente. Cette opération, qui peut ne durer en été que deux heures, demande en hiver quelquefois deux ou trois semaines. On obtient environ, en huile chlorocyanique, le quart du cyanure de mercure employé. C'est un liquide jaunâtre plus dense que l'eau. Sa saveur est caustique, son odeur piquante et voisine de celle du cyanogène. Il est moins vénéneux que le chlorure de cyanogène. Une dose assez notable de ce composé, injectée à un lapin, n'a amené la mort qu'au bout de plusieurs heures. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son point d'ébullition est au moins aussi élevé que celui de l'acide sulfurique. Il donne, sur du papier, des taches de graisse qui disparaissent par la chaleur. Lorsqu'il est récemment préparé, il ne rougit pas le tournesol et ne précipite pas le nitrate d'argent. Mais il se décompose lentement, en présence ou en l'absence de l'eau; il se dépose alors des cristaux de trichlorure de carbone C^4Cl^6. Il détone lorsqu'on le chauffe. Bouis est arrivé à la formule suivante : $C^{12}Az^4Cl^{14}$. Serullas regarde ce composé comme un mélange de chlorure de cyanogène, de chlorure de carbone et de chlorure d'azote.

Lorsqu'on chauffe ce corps à une température modérée, il entre en ébullition en dégageant de l'azote et de l'acide carbonique. Il passe en même temps à la distillation un liquide incolore, plus lourd que l'eau, qui laisse bientôt déposer du chlorure de carbone; son odeur est irritante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et plus soluble dans l'éther. Il bout vers 85°, mais son point d'ébullition n'est pas très fixe; il s'élève graduellement. Bouis est arrivé pour sa composition à la formule $C^{20}Az^4Cl^{22}$.

Ce composé, légèrement chauffé avec de l'acide nitrique, dégage des torrents de gaz, qui souvent brisent les appareils. Ces gaz sont surtout de l'azote, de l'acide carbonique, des vapeurs nitreuses et une vapeur jaunâtre ayant une odeur très forte. Lorsque l'on distille ensuite ce liquide, on obtient du chlorure de carbone et une liqueur d'une odeur encore plus forte. Bouis assigne à ce composé la formule $C^{24}Az^4Cl^{14}O^4$.

Cristaux chlorocyaniques. — Stenhouse[1] a indiqué la formation de cristaux d'une composition complexe contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du

1. Stenhouse, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIII, p. 92.

chlore et de l'oxygène, dans l'action du chlore sur les solutions alcooliques de cyanure de mercure ou d'acide cyanhydrique.

Un procédé commode de préparer ce corps consiste à faire passer un courant de chlore lent dans une solution alcoolique concentrée d'acide cyanhydrique, jusqu'à ce que le chlorhydrate d'ammoniaque qui se forme simultanément commence à cristalliser. On ajoute alors de l'eau peu à peu et l'on chauffe; l'eau dissout le chlorhydrate d'ammoniaque et laisse déposer le nouveau corps qui est soluble dans l'alcool et très peu dans l'eau.

On peut aussi faire passer un courant de chlore à travers une solution alcoolique concentrée et refroidie de cyanure de mercure; il se produit encore du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de mercure. On ajoute ensuite de l'eau et l'on fait bouillir, ces deux sels se dissolvent et il se dépose par refroidissement un nouveau composé.

Ce corps se présente sous formes d'aiguilles incolores, longues, ressemblant assez au sulfate de quinine. Il est neutre au tournesol; il est inodore, insipide. Il fond vers 120° et se sublime vers cette température. Il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique, l'acide azotique et dans l'ammoniaque à chaud. La potasse le décompose en dégageant de l'ammoniaque; en même temps, le liquide devient plus foncé. Stenhouse lui assigne la formule suivante : $C^8H^7Cl(AzO^4)$ et Laurent la formule $C^8H^6Cl(AzO^4)$; dans cette dernière hypothèse, il prendrait naissance dans la réaction :

$$C^4H^6O^2 + 2HC^2Az + H^2O^2 + Cl^2 = C^8H^6Cl(AzO^4) + AzH^4Cl.$$

Quant au dégagement d'acide carbonique que l'on remarque toujours dans la préparation, sa présence serait due à une réaction secondaire.

BROMURE DE CYANOGÈNE

Ce corps a été découvert par Serullas en 1827.

Préparation. — C'est, comme pour l'iodure, au brome et au cyanure de mercure que l'on a surtout recours pour préparer le bromure de cyanogène.

On prend 1 partie de brome pour 2 de cyanure de mercure (c'est-à-dire un excès de sel de mercure) et on verse peu à peu le brome sur le cyanure de mercure, placé au fond d'un vase, dont on refroidit la partie supérieure avec de la glace. Il se forme du bromure de mercure et du bromure de cyanogène, qui vient tapisser de petits cristaux la paroi supérieure, refroidie, de l'appareil. Il est, en même temps, mélangé de brome qui ne tarde pas à se réduire en vapeurs à mesure que le brome situé au fond de l'appareil entre en combinaison avec le mercure.

Le mélange, ainsi resté au fond du vase, contient encore une grande proportion de bromure de cyanogène; on le chauffe alors légèrement, pour le faire distiller[1].

Le bromure ainsi obtenu est, en général, souillé de bromure de mercure qui a été entraîné dans la distillation. On peut aussi traiter une dissolution d'acide cyanhydrique par du brome, en n'ajoutant celui-ci que goutte à goutte, pour éviter une trop grande élévation de température. Il est bon de placer le vase, où l'on fait l'opération, dans de la glace. Chaque goutte de brome qui tombe se décolore rapidement, en se transformant en bromure de cyanogène et acide bromhydrique. Vers la fin de l'opération, la coloration disparaît moins rapidement, pour devenir permanente quand tout l'acide cyanhydrique a été décomposé. Le liquide présente alors, si l'on a employé une solution convenablement concentrée d'acide cyanhydrique, une masse de cristaux en aiguilles, que l'on exprime rapidement entre des feuilles de papier, en se plaçant au voisinage de 0°, car le bromure de cyanogène fond facilement[2].

On peut aussi placer du brome avec de l'eau au fond d'un tube refroidi et y ajouter un mélange de cyanure de mercure et d'acide chlorhydrique, par petites portions, jusqu'à décoloration du brome. On adapte alors à l'extrémité ouverte de l'appareil un large tube recourbé qui sert de récipient et que l'on refroidit avec soin pendant que l'on plonge l'autre tube dans de l'eau chaude; le bromure de cyanogène distille[3].

Langlois[4] conseille d'ajouter du brome, par petites quantités, à une solution concentrée de cyanure de potassium, refroidie dans de la glace. Lorsque la réaction est terminée, on chauffe la solution dans un appareil distillatoire et l'on recueille du bromure de cyanogène en petits cristaux.

Propriétés physiques. — On trouve dans les auteurs des données très diverses pour le point de fusion du bromure de cyanogène. Suivant Serullas, il fond à 16°; suivant Lœwig, il fond à 4°. D'après Bineau, il fond seulement au-dessus de 40°. On peut se demander, en présence de tels écarts, si ces différences ne sont pas dues à l'existence d'isomères; on peut aussi les expliquer par la présence d'une petite quantité d'un polymère Br^3Cy^3 signalé par M. Gautier et dont le point d'ébullition est très élevé.

Sa densité de vapeur, déterminée par Bineau, a été trouvée de 3,607 par rapport à l'air. Ce nombre conduit à la densité 51,003 par rapport à l'hydrogène; son équivalent en poids étant 106, son équivalent en volume est 4, d'après la densité trouvée.

Le point d'ébullition du bromure de cyanogène n'a pas été indiqué. Serullas indique qu'il est inférieur à celui de l'iodure de cyanogène et qu'à 15° il se volatilise déjà.

Son action sur l'économie est très vive; son odeur est très piquante, il excite le larmoiement; il est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique et la dose de 5 centigrammes peut tuer un lapin.

1. Serullas, *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XXXIV, p. 100, et t. XXXV, p. 294, 315.
2. Löwig, *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse.* Heildelberg, 1829.
3. Mitscherlich, *Lehrbuch der Chemie.*
4. Langlois, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LXI, p. 482.

Il est très soluble, plus soluble que l'iodure, dans l'alcool et dans l'eau, avec laquelle il forme un hydrate, moins fusible que le bromure de cyanogène anhydre. Il décolore immédiatement le tournesol sans le rougir.

Propriétés chimiques. — Quand on chauffe du phosphore avec du bromure de cyanogène, la plus grande partie distille sans altération ; il se forme cependant un peu de bromure de phosphore. Certains métaux décomposent le bromure de cyanogène en donnant du cyanogène qui se dégage et un bromure métallique : l'antimoine chauffé dans du bromure de cyanogène en vapeur, le mercure, en présence d'une solution aqueuse de ce corps, produisent cette réaction.

L'ammoniaque donne avec le bromure de cyanogène du bromhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on évapore à siccité une dissolution aqueuse de bromure de cyanogène, on obtient du bromhydrate d'ammoniaque ; l'eau a été décomposée, il s'est formé simultanément de l'acide carbonique :

$$C^2AzBr + 4HO = C^2O^4 + AzH^4Br.$$

Le bromure de cyanogène se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique, l'acide azotique et l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfureux est oxydé par le bromure de cyanogène en présence de l'eau, et tandis qu'il se transforme en acide sulfurique, le bromure passe à l'état d'acides bromhydrique et cyanhydrique :

$$2SO^2 + C^2AzBr + 4HO = 2(SO^3,HO) + HBr + HCy.$$

D'après Serullas, si l'on ajoute de la potasse à du bromure de cyanogène, et si l'on traite ensuite la liqueur par un acide, il se dégage de l'acide carbonique et il reste un sel ammoniacal dans la liqueur, comme s'il s'était formé un cyanate par l'action de la potasse.

Dans la plupart de ses réactions, le bromure de cyanogène se comporte comme l'iodure ; on peut cependant l'en distinguer au moyen de la réaction suivante : si, à la solution aqueuse, on ajoute de la potasse, puis du sulfate ferreux, puis de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité vert avec l'iodure de cyanogène et aucun précipité avec le chlorure ou bromure de cyanogène.

Quand on chauffe, à 100°, du sulfure de méthyle avec du bromure de cyanogène, il se produit une vive réaction, dans laquelle il se forme du bromure de triméthylsulfine et du sulfocyanate de méthyle[1] :

$$2C^4H^6S^2 + C^2AzBr = (C^2H^3)^3S^2Br + C^2H^3S,C^2AzS.$$

Bromure de cyanogène Br^3Cy^3. — M. Gautier a obtenu ce composé en chauffant en tubes scellés, pendant six ou huit heures, vers 130° à 140°, le bromure de cyanogène ordinaire. Après ce temps on trouve dans le tube une masse rougeâtre indiquant qu'il y a eu mise en liberté de brome ; mais la décomposition n'est que partielle. On obtient le même composé, plus pur, en chauffant le bromure de

1. Cahours, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1163.

cyanogène avec l'éther anhydre. Le composé que l'on obtient ainsi représente un polymère du bromure BrCy, probablement Br^3Cy^3 : exposé à l'air humide, ou chauffé avec de l'eau à 100° en tubes scellés, il se convertit en acide cyanurique,

$$Cy^3O^3,3HO\ (^1).$$

Ce polymère est insoluble dans l'alcool absolu et presque insoluble dans l'éther anhydre. Il fond vers 300°; il bout à une température plus élevée, mais il se décompose en même temps.

IODURE DE CYANOGÈNE

Ce composé a été découvert en 1816 par Humphry Davy.

Préparation. — On ne peut l'obtenir par l'union directe des deux éléments. Dans les divers procédés usités, l'on part, soit du cyanure de mercure, soit de celui d'argent, soit du cyanure de potassium, et de l'iode libre.

Avec le cyanure de mercure et l'iode. — Le cyanure de mercure est décomposé par l'iode et il se forme, à la fois, de l'iodure de mercure et de l'iodure de cyanogène :

$$HgCy + I^2 = HgI + CyI.$$

On emploie, en général, 2 parties de cyanure de mercure pour 1 d'iode (au lieu de 2 d'iode pour 1 de cyanure de mercure). Il est, en effet, commode d'employer un excès du sel de mercure pour empêcher le produit d'être souillé par de l'iode en excès. Le mélange des deux corps doit être fait rapidement, pour ne pas perdre par volatilisation une trop grande quantité d'iodure de cyanogène. On l'introduit alors dans une cornue munie d'un ballon, pour recueillir l'iodure de cyanogène qui distille. Il est commode de chauffer doucement le mélange dans une capsule recouverte d'un entonnoir sur les parois duquel l'iodure de cyanogène peut être facilement recueilli. On doit toujours éviter dans ces préparations d'élever trop la température, une certaine quantité d'iodure de mercure pouvant être entraînée aussi avec l'iodure de cyanogène.

L'iodure de cyanogène ne contient pas d'iodure de mercure si l'on ne dépasse pas 135° (d'après Wackenroder[2]). Mitscherlich conseille d'ajouter de l'eau au mélange de cyanure de mercure et d'iode; on porte dans ce cas le liquide à l'ébullition; mais, dans ce procédé, l'iodure de mercure est plus facilement entraîné à cause de la présence de la vapeur d'eau, et on obtient un produit moins pur. On doit alors faire subir au corps une seconde sublimation à l'aide d'une chaleur très modérée, ou même, ce qui exige plus de temps, en l'exposant au soleil.

(1) Eghis, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. V, p. 376
(2) Wackenroder, *N. Br. Arch.*, t. XIX, p. 320.

On s'assure de la pureté de l'iodure de cyanogène en décomposant ce corps par la potasse concentrée, puis on neutralise la dissolution par l'acide nitrique : dans ces conditions, si l'iodure de cyanogène contient de l'iodure de mercure, il se forme un précipité d'iodure mercurique.

Par le cyanure d'argent. — Ce procédé donne plus facilement un produit pur, parce que l'iodure formé n'est plus volatil comme dans la préparation par le cyanure de mercure. Wöhler employait ce procédé.

Par le cyanure de potassium. — Liebig employait, pour préparer l'iodure de cyanogène, du cyanure de potassium en solution concentrée, à laquelle il ajoutait de l'iode suivant les proportions équivalentes. La matière s'échauffait pendant l'addition d'iode, puis se prenait en une masse compacte par le refroidissement. On l'introduisait alors dans un appareil distillatoire et on la chauffait légèrement : l'iodure de cyanogène distillait.

Propriétés physiques. — Ce corps se présente le plus fréquemment sous forme de longues aiguilles facilement volatiles. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, et on peut le faire cristalliser dans ces dissolutions sous forme de petites tables à quatre pans. La température d'ébullition est mal connue ; elle est inférieure à 100° ; même à la température ordinaire, il se volatilise sensiblement. Son odeur est pénétrante et rappelle à la fois celle de l'iode et du cyanogène ; son action vénéneuse est énergique comme celle du cyanogène. Ce corps est neutre à la teinture de tournesol.

Propriétés chimiques. — L'iodure de cyanogène est décomposé par la chaleur : quand on le fait passer à travers un tube rouge, on voit apparaître des vapeurs violettes d'iode. Il se décompose à la longue, lorsqu'il est en solution aqueuse, et l'atmosphère des flacons où elle se trouve est légèrement colorée en violet.

Le chlore sec ne décompose pas l'iodure de cyanogène.

Lorsqu'on met du phosphore en contact avec de l'iodure de cyanogène, il se fait une réaction violente, souvent accompagnée d'un dégagement de lumière : il s'est formé de l'iodure de phosphore et le cyanogène a probablement été mis en liberté.

L'acide sulfureux anhydre n'a pas d'action sur l'iodure de cyanogène. En dissolution, il décompose l'eau et transforme l'iodure de cyanogène en acide cyanhydrique et acide iodhydrique, en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique :

$$CyI + 2HO + 2SO^2 = 2SO^3 + HCy + HI.$$

Cette décomposition n'est que partielle, d'après Serullas, et si l'on chasse par l'ébullition l'acide cyanhydrique et l'acide iodhydrique, la liqueur donne encore un précipité vert par l'action du sulfate de fer et de l'acide chlorhydrique (voir plus loin). L'antimoine en poudre, chauffé avec l'iodure de cyanogène, le décompose avec violence en formant de l'iodure d'antimoine.

Le mercure, agité avec une solution aqueuse d'iodure de cyanogène, met en liberté le cyanogène, en se transformant en iodure de mercure.

L'acide sulfhydrique décompose l'iodure de cyanogène : en présence de l'eau, il

se forme de l'acide cyanhydrique, de l'acide iodhydrique et du soufre précipité selon l'équation :

$$CyI + 2HS = HCy + HI + 2S.$$

Lorsqu'on opère sans le concours de l'eau, il se forme seulement de l'acide cyanhydrique et du sulfure d'iode :

$$CyI + HS = HCy + SI.$$

L'acide sulfurique décompose lentement, à la température ordinaire, l'iodure de cyanogène, en mettant de l'iode en liberté. L'acide chlorhydrique le décompose aussi en donnant de l'acide cyanhydrique et de l'iode. Suivant Wöhler, cette décomposition n'aurait pas lieu. Elle n'aurait lieu, suivant Herzog, que par l'action de la chaleur.

Il absorbe lentement l'ammoniaque en donnant un mélange d'iodhydrate d'ammoniaque et de cyanamide que l'on a considéré d'abord comme une combinaison particulière [1].

L'iodure de cyanogène se dissout dans la potasse caustique, en donnant un mélange de cyanure d'iodure et d'iodate de potasse. Il se forme en même temps un peu de cyanate.

Lorsqu'on mélange dans l'ordre suivant des dissolutions d'iodure de cyanogène, de potasse, de sulfate de protoxyde de fer, d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité vert. Cette réaction n'a pas lieu avec le chlorure ou le bromure de cyanogène, dans le cas au moins où l'on fait le mélange dans l'ordre indiqué; car, si on ajoute à une dissolution d'iodure de cyanogène du sulfate de fer d'abord, de la potasse ensuite, puis de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité vert, soit avec le chlorure, soit avec le bromure ou l'iodure de cyanogène.

L'iodure de cyanogène en solution ne précipite pas les dissolutions des sels métalliques analogues à l'argent.

L'iodure de cyanogène se dissout, sans altération, dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique.

L'iodure de cyanogène s'unit à l'ortho- et à la paraphénylène diamine en donnant la carbodiphénylimide, dont Huebner et Frerichs [2] représentent la constitution par la formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ Az = \end{matrix} \right. \begin{matrix} \\ C \end{matrix} \left. \begin{matrix} H^2Az \\ = Az \end{matrix} \right\rangle C^6H^4.$$

Données thermiques. — La chaleur de formation de l'iodure de cyanogène a été déterminée en traitant une dissolution de cyanure de potassium par de l'iode. Il se forme dans ces conditions de l'iodure de potassium et de l'iodure de cyanogène,

$$KCy_{dis} + I^2_{sol} = CyI_{dis} + KI_{dis} + 6^c,36,$$

d'où,

$$Cy\ gaz + I\ gaz = CyI\ solide + 4^c,2.$$

1. Cloez et Cannizaro, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62.
2. Huebner et Frerichs, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1877, p. 774.

SÉLÉNIURE DE CYANOGÈNE

Lorsqu'on ajoute du cyanure d'argent à une solution de bromure de sélénium dans le sulfure de carbone, on obtient une quantité notable de séléniure de cyanogène Se^2Cy qui cristallise dans le sulfure de carbone en lamelles brillantes incolores ou jaunâtres ; ce corps s'altère à l'air humide, en répandant de l'acide cyanhydrique et en se colorant par du sélénium qui devient libre.

SULFURE DE CYANOGÈNE

Sulfure de cyanogène. — Le cyanure d'argent agit également sur le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone ; lorsque l'action est terminée, à l'aide d'une douce chaleur, l'odeur du chlorure de soufre disparaît. En chauffant alors à l'ébullition et filtrant, on obtient par le refroidissement une grande quantité de lamelles cristallines incolores, d'un éclat soyeux et d'une odeur provoquant le larmoiement ; la composition correspond à S^2Cy. Ce composé s'altère même dans des vases hermétiquement clos, en se colorant en jaune ; il ne se dissout plus alors en totalité dans le sulfure de carbone, car il reste un résidu jaune qui est peut-être du sulfure de paracyanogène (pseudoschwefelcyan.)[1].

CYANURE DE PHOSPHORE [2]

On a chauffé ensemble pendant quelques heures, à 120 ou 140°, en vase clos, du cyanure d'argent sec avec la quantité de trichlorure de phosphore capable de se transformer avec le cyanure d'argent en tricyanure de phosphore. Le protochlorure de phosphore était étendu de chloroforme parfaitement sec. On a ouvert le tube, évaporé le chloroforme, versé le contenu du tube dans une cornue tubulée et

1. Schneider, *Pogg.*, t. CXXIX, p. 634.
2. Huebner et Wehrhaue, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVIII, p. 254, et t. CXXXII, p. 277.

sublimé le cyanure de phosphore dans le col de la cornue, en plongeant celle-ci jusqu'à la tubulure dans un bain d'huile qu'on a chauffé jusqu'à 190°, en y laissant passer un courant d'acide carbonique.

Le cyanure de phosphore a cristallisé dans le col en longues aiguilles d'un blanc de neige on en tables hexagonales.

Ces cristaux, chauffés doucement à l'air, s'enflamment et brûlent avec une lumière éclatante. L'eau, les acides et les alcalis aqueux les décomposent aussi énergiquement que les chlorures de phosphore ; il se produit de l'acide cyanhydrique et de l'acide phosphoreux. Les cristaux fondent et se volatilisent vers 190°. Leur composition a été déterminée en les décomposant par l'eau et en dosant l'acide phosphoreux. On a fait également un dosage d'acide cyanhydrique en traitant une certaine quantité des cristaux dans un tube scellé par l'azotate d'argent et l'acide azotique : formule $Ph(C^2Az)^3$.

Le cyanure de phosphore $PhCy^3$ s'enflamme très facilement à l'air et brûle avec une flamme claire. Les cristaux, exposés à l'air humide, se décomposent en donnant de l'acide phosphoreux, du phosphore et en dégageant de l'acide cyanhydrique. Cette décomposition se produit immédiatement par l'action de l'eau. Le cyanure de phosphore est à peu près insoluble dans le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone et le tritochlorure de phosphore, si ce n'est à 200°, c'est-à-dire vers son point de fusion. Il se maintient facilement en fusion à une température très inférieure à son point de solidification, mais il suffit alors de le toucher avec une baguette de verre pour qu'il se prenne en masse ; cette fusion doit être faite dans une atmosphère d'acide carbonique.

Il semblait présumable que le cyanure de phosphore agirait à la manière du chlorure sur les matières organiques, c'est-à-dire en leur cédant du cyanogène comme le chlorure leur cède du chlore ; mais l'expérience n'a pas confirmé cette supposition.

Les auteurs ont fait réagir une molécule de cyanure de phosphore sur trois molécules d'alcool dans des tubes en verre très résistant. Il se forme de grandes quantités d'acide cyanhydrique et du phosphate d'éthyle d'après l'équation :

$$PhCy^3 + 3\begin{pmatrix} C^4H^5 \\ H \end{pmatrix}O^2 = Ph\begin{pmatrix} O^2 \\ C^4H^5 \end{pmatrix}^3 + 3HCy.$$

En employant deux molécules de cyanure de phosphore, les produits ont été les mêmes ; il n'y a pas eu production de cyanure d'éthyle, comme on pouvait s'y attendre :

$$2PhCy^3 + 3\begin{pmatrix} C^4H^5 \\ H \end{pmatrix}O^2 = 2PhO^5 + 3C^4H^5Cy + 3HCy.$$

Les expériences faites avec l'alcool amylique ont fourni des résultats analogues. Les auteurs ont ensuite fait agir le cyanure de phosphore sur l'acide acétique cristallisable ; la réaction pouvait se passer suivant les équations :

$$PhCy^3 + 3\left(C^4H^3O^2{}^{O^2}_{H}\right) = Ph\left(_{O^2}\right)^3 + 3C^4H^3O^2,Cy.$$

$$2PhCy^3 + 3\left(C^4H^3O^2{}^{O^2}_{H}\right) = 2PhO^5 + 3C^4H^3O^2Cy + 3HCy.$$

Dans les deux cas, la réaction est semblable, et est même si énergique que le mélange se charbonne.

Avec l'acide valérique il y a production d'acide cyanhydrique, d'acide phosphoreux et d'un liquide insoluble dans l'eau, décomposable par les alcalis en acide cyanhydrique et en acide valérique, et présentant, en général, les caractères du cyanure de valéryle que l'on obtient par l'action du cyanure d'argent sur le chlorure de valéryle. Il est probable que la réaction se passe suivant la première des équations ci-dessus.

Le cyanure de phosphore n'agit pas d'une manière nette sur le chlorure d'acétyle.

L'ammoniaque sèche ne paraît pas agir sur le cyanure de phosphore. Si l'on chauffe ce dernier en même temps, il se transforme en une masse noire insoluble dans l'eau.

Le cyanure de phosphore ne se produit pas lorsqu'on fait agir le chlorure de cyanogène ou le cyanogène libre sur la vapeur de phosphore. Les auteurs ont aussi essayé vainement de préparer ce corps en substituant au cyanure d'argent les cyanures de mercure, de zinc, de plomb ou de potassium, ou en faisant agir à 170° l'acide cyanhydrique sur le protochlorure de phosphore.

Action du perchlorure de phosphore sur le cyanure d'argent. — Si l'on chauffe un atome de perchlorure de phosphore dissous dans le sulfure de carbone avec 5 atomes de cyanure d'argent à 150°, la réaction s'établit en donnant naissance à du cyanure de phosphore $PhCy^5$ suivant l'équation :

$$PhCl^5 + 4AgCy = PhCy^3 + CyCl + 4AgCl.$$

C'est-à-dire que 2 atomes de chlore du perchlorure agissent comme le ferait du chlore libre. Il ne paraît donc pas exister de cyanure de phosphore correspondant au perchlorure; il était possible qu'il y en eût un correspondant à l'iodure PhI^2, mais les auteurs ne sont arrivés qu'à des résultats négatifs par l'action du phosphore sur le cyanure $PhCy^3$. L'oxychlorure de phosphore ne paraît pas agir sur le cyanure d'argent.

L'acide cyanhydrique anhydre en présence du trichlorure de phosphore, dans une atmosphère humide, donne naissance à une masse cristalline qui est formée de sel ammoniac et de phosphate d'ammoniaque; il y a en même temps production d'acide formique, mais pas de cyanure de phosphore.

Le trichlorure de phosphore, chauffé en vase clos, avec du sulfocyanate d'argent en présence de l'éther ou du sulfure de carbone, donne naissance à une combinaison cristallisée dont les auteurs n'ont pas encore fait l'étude.

Les chlorures d'antimoine et d'arsenic, chauffés avec du cyanure d'argent, ne donnent pas de cyanures correspondants.

Les auteurs se proposent d'étudier les actions des chlorures de bore et de silicium sur le cyanure d'argent.

CYANURE D'AZOTE

Son existence ne repose que sur l'expérience suivante :

Une solution moyennement concentrée de cyanure de potassium est ajoutée goutte à goutte à du chlorure d'azote placé sous une couche d'eau. Celui-ci perd peu à peu sa coloration ; il laisse dégager pendant l'expérience des bulles de gaz et des fumées blanches que l'eau décompose. On n'a pu recueillir que leur produit de décomposition, qui est de l'azote pur. Le chlorure d'azote rend ces expériences très dangereuses[1].

GÉNÉRALITÉS SUR LES CYANURES

Production. — Les cyanures des métaux alcalins peuvent être formés directement par l'action du cyanogène sur les métaux eux-mêmes ; si l'on emploie l'acide cyanhydrique, au lieu de cyanogène, il y a en même temps mise en liberté d'hydrogène. Quand on fait agir le cyanogène sur les alcalis dissous, il se forme en même temps un cyanure et un cyanate. La plupart des cyanures se préparent par double décomposition entre un sel du métal et un cyanure alcalin, ou par l'action de l'acide cyanhydrique, soit sur les oxydes, soit sur les dissolutions métalliques. Les cyanures alcalins se forment aussi quand on calcine des matières organiques azotées avec du carbonate de potasse, à une très haute température ; on peut aussi en obtenir au moyen de l'azote libre passant sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse chauffé au rouge vif. C'est par un procédé analogue que se forme le cyanhydrate d'ammoniaque quand on fait passer un courant de gaz ammoniac sur des charbons au rouge. Une portion de l'ammoniaque est en même temps décomposée et l'hydrogène s'unit en partie au carbone, en donnant du formène, d'après Kuhlmann.

D'après Langlois[2], il ne se forme que du cyanhydrate d'ammoniaque, et de l'hydrogène pur exempt d'azote et de carbures d'hydrogène.

Il se forme aussi des cyanures quand on calcine des sels à acide organique comme des tartrates, des acétates avec de l'azotate ou de l'azotite de potasse (Roussin).

Propriétés physiques. — Les cyanures alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau. Parmi les cyanures des métaux proprement dits, il n'y a que

1. Milton, *Ann. Chim. Phys.*, t. LXIX, p. 76, et Marchand, *J. pr. Chem.*, t. XIX. p. 5.
2. Langlois, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. I, p. 111.

le cyanure de mercure et le cyanure de cadmium qui soient solubles ; encore ce dernier l'est-il très peu. Un certain nombre de ces cyanures insolubles peuvent se dissoudre en petite quantité dans de l'eau contenant des sels ammoniacaux. Le cyanure de zinc se dissout un peu dans les solutions d'acétate et de sulfate de zinc.

Le cyanhydrate d'ammoniaque peut se volatiliser sans se décomposer.

La réaction des cyanures solubles est alcaline. La couleur des cyanures est très variée ; les cyanures alcalins et alcalino-terreux sont incolores, les cyanures de cuivre d'un beau vert ou bruns, etc. C'est surtout dans les cyanures doubles que l'on trouve des couleurs variées et présentant des effets de lumière remarquables (platinocyanures).

Propriétés chimiques. — 1. Les cyanures alcalins anhydres ne sont pas décomposés par la *chaleur;* on peut fondre le cyanure de potassium et le cyanure de sodium anhydre sans qu'ils se décomposent. Le cyanure de sodium hydraté se décompose en partie quand on le chauffe, par suite de l'action de l'eau ; nous reviendrons plus loin sur cette action. Le cyanure de baryum anhydre peut aussi être chauffé au rouge sans qu'il se décompose. Parmi les autres cyanures il y a lieu de distinguer ceux que la chaleur décompose complètement comme le cyanure de zinc, de cuivre, etc., et ceux qui sont décomposés en métal et cyanogène comme le cyanure de mercure et le cyanure d'argent. Les premiers mettent de l'azote en liberté et se transforment en mélange de carbone et de métal ou en carbures.

2. Au contact de l'*oxygène* de l'air, le cyanure de potassium s'oxyde et passe à l'état de cyanate de potasse. Cette réaction se fait encore mieux avec des oxydes comme le bioxyde de manganèse. Si l'on chauffe trop, le cyanate lui-même se décompose en azote et il reste du carbonate de potasse. Avec les autres cyanures, il se dégage de l'acide carbonique et de l'azote et le métal reste à l'état d'oxyde. Au contact de certains corps oxydants, comme les azotates ou les chlorates, les cyanures détonent.

3. L'action du *chlore* sur les cyanures est différente avec les divers cyanures et avec les conditions de lumière dans lesquelles on se place ; nous en avons parlé à propos du chlorure de cyanogène. En général, le chlore décompose les cyanures en donnant un chlorure avec le métal et mettant en liberté du cyanogène qui s'unit en totalité ou en partie avec le chlore pour former, soit le chlorure de cyanogène, soit des huiles chlorocyaniques, plus ou moins connues. Avec le cyanure d'argent, on n'obtient pas de chlorure de cyanogène, tant qu'il reste du cyanure d'argent non décomposé ; le cyanogène est mis en liberté. Le brome et l'iode agissent de même. Le chlorure de chaux décompose le cyanure d'argent ; il se dégage de l'acide carbonique et de l'azote avec une vive effervescence.

4. L'*eau* décompose tous les cyanures à une température plus ou moins élevée, en général à 100°. Les dissolutions de cyanures alcalins portées à l'ébullition se transforment en formiates alcalins et elles dégagent de l'ammoniaque. Les cyanures des métaux lourds, chauffés en présence de l'eau, se décomposent en donnant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'ammo-

niaque; le métal reste à l'état d'oxyde ou à l'état libre, mélangé d'un peu de charbon.

D'après Reynoso[1], les cyanures de mercure et d'argent chauffés en tubes scellés vers 280° donnent du carbonate d'ammoniaque et le métal libre; les autres cyanures donnent du carbonate et du formiate d'ammoniaque, le métal restant à l'état d'oxyde.

5. Les *acides* étendus décomposent la plupart des cyanures métalliques en mettant en liberté de l'acide cyanhydrique. Les hydracides déplacent en général l'acide cyanhydrique de ses combinaisons : cependant le cyanure de mercure n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique étendu; le cyanure de palladium non plus, et même l'acide cyanhydrique déplace l'acide chlorhydrique du chlorure d'argent et du chlorure de mercure et les acides chlorhydrique, bromhydrique et même iodhydrique des composés correspondants du palladium. L'acide azotique décompose les cyanures avec mise en liberté d'azote et d'acide carbonique. Il se forme en même temps de l'acide oxalique. L'acide sulfurique, en excès, décompose les cyanures en donnant un sulfate, du sulfate d'ammoniaque et de l'oxyde de carbone. Les acides faibles, tels que l'acide carbonique, décomposent seulement les cyanures des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

6. L'*oxyde de mercure* décompose la plupart des cyanures en donnant du cyanure de mercure et l'oxyde correspondant; cela tient à la chaleur dégagée dans l'union de l'oxyde de mercure et de l'acide cyanhydrique qui est beaucoup plus considérable que la quantité analogue relative aux autres composés; nous reviendrons un peu plus loin sur ce sujet.

7. Les cyanures ont une grande tendance à s'unir avec d'autres corps pour former des *sels doubles* d'une nature plus ou moins compliquée; le cyanure de mercure présente à cet égard un curieux exemple : on connaît plus de cinquante combinaisons du cyanure de mercure avec divers sels tels que chlorures, bromures, iodures, sulfates, sulfocyanates, chromates, acétates, etc. Outre ces combinaisons, les cyanures s'unissent facilement entre eux en donnant un grand nombre de composés. Les formules des différents cyanures doubles sont comprises dans l'une des suivantes : nMCy et M^3Cy^6. Dans la première, n est égal à 1, 2, 3 ou 11; c'est à celle-là qu'appartiennent les corps KCy, $ZnKCy^2$, K^3FeCy^3 et $K^6Pt^5Cy^{11}$. A l'autre appartiennent les ferricyanures $K^3Fe^2Cy^6$. On a été amené à diviser les cyanures doubles en deux grands groupes qui jouissent de propriétés bien distinctes.

Dans le premier de ces groupes, on doit ranger les cyanures doubles tels que le cyanure de zinc et de potassium, le cyanure d'argent et de potassium, etc. Ces composés ont, en général, une réaction alcaline; ils sont décomposés par les acides faibles qui décomposent le cyanure de potassium. Ils se comportent, en général, à peu près comme les cyanures qui les ont formés. Ils sont extrêmement vénéneux.

L'autre groupe de cyanures doubles dont le cyanure jaune peut être considéré comme

1. Reynoso, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLV, p. 111.

le type, a des propriétés bien différentes ; les acides faibles ne le décomposent pas et ceux qui le décomposent donnent avec lui le sel correspondant de potasse, et au lieu du cyanure de fer une nouvelle combinaison de ce cyanure avec l'acide cyanhydrique ; ainsi l'on passe de K^2FeCy^3 à H^2FeCy^3 absolument comme lorsqu'on traite un chlorure par un acide capable de le décomposer, on obtient l'acide chlorhydrique ; en outre le cyanure jaune n'est nullement vénéneux. Ces diverses considérations ont donné naissance à la théorie du ferrocyanogène ; elle consiste à considérer le cyanure jaune 2KCy,FeCy non pas comme un cyanure double, mais comme un composé analogue à un chlorure, où le chlore est remplacé par un radical $FeCy^3$, le ferrocyanogène. Ce radical est capable de s'unir à deux équivalents d'hydrogène ou à deux équivalents d'un métal quelconque, en donnant des ferrocyanures.

Il en est de même d'une autre classe de corps très importante aussi, celle des ferricyanures. Si on les considère comme des cyanures doubles, leur formule est $3MCy,Fe^2Cy^3$. Mais leurs propriétés, différentes de celles des autres cyanures doubles, les ont fait encore considérer comme formés d'un métal et d'un radical particulier, le ferricyanogène ; de là leur nom de ferricyanures. Leur formule s'écrit alors $M^3(Fe^2Cy^6)$. Ce radical, le ferricyanogène Fe^2Cy^6 ou $(FeCy^3)^2$, prend 3 équivalents de métal. Enfin il semble exister un autre radical Fe^4Cy^{12} ou $(FeCy^3)^4$ qui donnerait naissance à la série des perferricyanures en s'unissant à 4 équivalents d'un métal $M^4(Fe^4Cy^{12})$. Mais cette nouvelle classe de corps mérite de nouvelles recherches.

8. Données thermiques. — Les cyanures sont formés, depuis le cyanogène et les métaux, avec des dégagements de chaleur plus faibles que la formation des composés correspondants de l'iode gazeux et des métaux. Je résume dans le tableau suivant les nombres relatifs à ces combinaisons.

Chaleurs de formation.

MÉTAUX	IODURES depuis l'iode gazeux le composé étant		CYANURES depuis le cyanogène gazeux le composé étant	
	dissous	solide	dissous	solide
Potassium	80,1	85,4	64,7	67,6
Sodium	75,5	74,2	59,9	60,4
Calcium	73,1	59,3	57,7	—
Strontium	—	—	58,7	—
Cadmium	27,4	27,9	—	20,0
Zinc	35,7	30,0	—	29,3
Mercure	—	22,4	10,2	11,7
Argent	—	19,7	—	3,3
Palladium	—	12,0	—	11,8

Les cyanures sont toujours formés avec un dégagement de chaleur moindre que les iodures ; mais tandis que pour les métaux alcalins et alcalino-terreux la différence ($15^c,4$ en moyenne) est considérable et voisine de la différence qui existe entre les chaleurs de formation des bromures et des iodures, cette différence

diminue quand on passe aux métaux suivants, et pour le palladium elle est presque nulle.

Les chaleurs de formation des cyanures, depuis la base dissoute et l'acide cyanhydrique dissous, comparées à celles des bromures, des iodures et des chlorures, sont également remarquables, en ce qu'elles indiquent quels sont les hydracides qui déplacent les autres en présence de certains métaux.

BASES	HCl	HBr	HI	HCy
KO...........	13,7	13,7	13,7	3,0
NaO...........	13,7	13,8	13,8	2,9
CaO...........	14,0	14,0	14,0	3,2
ZnO...........	9,8	9,8	9,8	6,7
CdO...........	10,1	10,3	10,1	7,0
HgO...........	9,45	15,9	22,8	15,5
AgO...........	20,1	25,2	32,1	20,9
PdO...........	5,4	7,4	18,0	22,4

Ces nombres montrent que pour les cyanures alcalins et alcalino-terreux les trois hydracides déplacent l'acide cyanhydrique, grâce à la différence des chaleurs dégagées, qui est considérable. Le même déplacement a lieu pour les métaux tels que le zinc et le cadmium, mais la différence des chaleurs est déjà plus faible. C'est le contraire qui arrive pour le mercure, l'argent et le palladium. Pour le mercure, l'acide iodhydrique déplace tous les autres hydracides, et l'acide cyanhydrique déplace l'acide bromhydrique et l'acide chlorhydrique. Pour l'argent, l'acide iodhydrique déplace tous les hydracides et l'acide cyanhydrique déplace seulement l'acide chlorhydrique. Pour le palladium, le renversement est complet et le rang d'affinité est absolument changé, les hydracides se rangeant ainsi par ordre d'énergie : acide cyanhydrique, acide iodhydrique, acide bromhydrique, acide chlorhydrique.

CYANURE D'AMMONIUM

Le cyanure d'ammonium se prépare en chauffant dans une cornue, munie d'un ballon refroidi par de la glace, du ferrocyanure d'ammonium, ou un mélange de cyanure de potassium et de sel ammoniac (il suffit de chauffer à 100°). On peut, dans cette préparation, remplacer le cyanure de potassium par du ferrocyanure de potassium :

$$2KCy, FeCy + 2AzH^4Cl = 2AzH^4Cy + 2KCl + FeCy.$$

On peut aussi employer un mélange de sel ammoniac et de cyanure de mercure

à équivalents égaux [1]. Il reste dans la cornue du bichlorure de mercure. Dans ces diverses préparations il est très important d'employer des produits secs.

Le cyanhydrate d'ammoniac se forme aussi par l'union directe du gaz ammoniac et de l'acide cyanhydrique. Il se forme également dans la combustion du gaz d'éclairage chargé de vapeurs ammoniacales [2]; un courant de gaz ammoniac passant sur du charbon donne, au rouge, du cyanhydrate d'ammoniaque [3].

Ce corps se produit aussi dans l'action de l'acide nitrique sur quelques substances organiques.

Il cristallise en cubes. Il bout vers 36° et se dissocie facilement; sa densité de vapeur [4] à 100° est 0,79, ce qui correspond à 8 volumes (théorie 0,76); son odeur participe, à la fois, de celles de ses composants. Il est extrêmement vénéneux; aussi, lorsque l'on conseille l'emploi de l'ammoniaque comme contrepoison de l'acide cyanhydrique, ce n'est pas parce qu'il neutralise ce corps, en donnant un composé inoffensif, mais c'est par suite de l'excitation qu'il produit dans l'économie; le chlore est également recommandé et au même titre; la vapeur de cyanhydrate d'ammoniaque s'enflamme facilement au contact de l'air; elle brûle avec une flamme jaunâtre qui dépose du carbonate d'ammoniaque.

Ce corps est très instable et il se décompose d'autant plus rapidement que la température est plus élevée; il brunit et se transforme en acide azulmique qui conserve la forme des cristaux du cyanure.

D'après Langlois, le cyanhydrate préparé au moyen d'un courant de gaz ammoniac passant sur des charbons rouges est plus pur, et se conserve mieux que celui qui est préparé au moyen de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque.

Ce composé est détruit par le chlore et le brome qui s'emparent du cyanogène, en formant du chlorure ou du bromure de cyanogène.

Le cyanure d'ammonium se dissout dans l'eau et l'alcool. On peut l'obtenir directement en solution en employant les mélanges que nous avons indiqués, en présence de l'eau.

Données thermiques. — M. Berthelot a déterminé la chaleur de neutralisation de l'acide cyanhydrique par l'ammoniaque et la chaleur de dissolution du cyanhydrate d'ammoniaque. On conclut de ces nombres la chaleur de formation de ce corps :

$$\text{HCy diss.} + \text{AzH}^3\text{ diss.} = \text{AzH}^4\text{Cy diss.} + 1^{c},5$$
$$\text{Chaleur de dissolution de AzH}^4\text{Cy} - 4^{c},36$$
$$\text{Az} + \text{H}^4 + \text{Cy} = \text{AzH}^4\text{Cy solide} + 40^{c},5$$
$$\text{Az}^2 + \text{H}^4 + \text{C}^2 = \text{AzH}^4\text{Cy} \quad + 3^{c},2,$$

1. Bineau, *Ann. Chim. Phys.*, t. LXVII, p. 231.
2. De Romilly, *Comptes rendus*, t. LXV, p. 865.
3. Langlois, *Ann. Chim. Phys.*, t. I, p. 111.
4. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 891.

CYANURE DE POTASSIUM

Nous avons déjà vu certaines circonstances dans lesquelles on forme du cyanure de potassium, comme par exemple l'action du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique sur le potassium, ou l'action de l'azote sur un mélange de charbon et de potasse à haute température.

La préparation industrielle de ce corps étant intimement liée à celle du ferrocyanure de potassium, c'est à propos de ce corps que nous traiterons de la fabrication des composés cyaniques.

Préparation. — On peut le préparer par l'action de l'acide cyanhydrique concentré sur la potasse concentrée; il est préférable de faire passer un courant de vapeurs d'acide cyanhydrique anhydre dans une dissolution alcoolique de potasse. Dans ce cas le cyanure, à peu près insoluble dans l'alcool concentré, se dépose sous forme d'une masse blanche que l'on exprime rapidement à la trompe, que l'on lave avec de l'alcool à 90° et que l'on sèche rapidement; on peut ensuite le fondre et le couler. On doit éviter l'emploi, dans cette préparation, d'un excès d'acide cyanhydrique qui fait brunir la matière; il est aussi important de maintenir froide la dissolution de potasse pendant qu'on y fait arriver l'acide cyanhydrique.

On a également indiqué l'emploi d'une solution de cyanure de mercure, dont on précipite le métal par le monosulfure de potassium employé en quantité équivalente.

Les procédés suivants donnent un produit moins pur ; ils reposent sur l'emploi du ferrocyanure de potassium. On déshydrate d'abord complètement ce corps, à une douce chaleur; puis on le chauffe dans un vase en fer à l'abri du contact de l'air; il se dégage de l'azote et il reste dans la cornue un mélange de carbure de fer et de cyanure de potassium. On retire ce dernier corps en épuisant la masse par de l'eau ou de l'alcool. On peut aussi, lorsque la matière est encore en fusion, la laisser reposer (le carbure de fer tombe au fond), et on la décante alors. On ne doit pas trop élever la température, car l'on obtient alors une masse qui dégage de l'hydrogène lorsqu'on la traite par l'eau : le cyanure de potassium a été décomposé et il s'est formé un carbure de potassium, tandis que de l'azote s'est dégagé.

On peut aussi chauffer un mélange de ferrocyanure de potassium et de carbonate de potasse bien secs. Il se forme dans cette réaction du cyanure et du cyanate de potasse; on épuise la masse fondue par l'alcool ou par l'eau :

$$2K^2FeCy^3 + 2KO,CO^2 = 5KCy + KO,CyO + 2CO^2 + Fe.$$

On trouve en réalité un peu d'oxyde de carbone, et par suite il y a un peu plus de cyanate de potasse formé que ne l'indique cette théorie.

On recommande dans cette préparation de s'assurer de la marche de l'expérience en trempant de temps en temps dans la masse fondue une baguette et, laissant

refroidir la goutte qui s'y est attachée, on observe sa couleur; elle est jaunâtre au début, blanche lorsque l'opération est terminée.

Il est nécessaire d'employer encore ici des sels parfaitement secs pour éviter la formation d'ammoniaque; les produits doivent être purs, ils ne doivent pas contenir en particulier de sulfate de potasse.

Ce dernier procédé donne, on le voit, un rendement un peu plus fort en cyanure de potassium (plus fort d'un quart environ).

Dans cette dernière méthode, on peut remplacer le ferrocyanure de potassium par le bleu de Prusse; on le chauffe avec du carbonate de potasse en vase clos; on traite la masse fondue comme précédemment.

Voici maintenant d'autres procédés donnant des produits moins purs, mais susceptibles d'en fournir de grandes masses. On calcine du carbonate de potasse avec des matières organiques azotées, c'est-à-dire capables par leur décomposition de donner de l'azote et du carbone dont une partie réduira à l'état de potassium le carbonate de potasse et dont l'autre donnera, avec ce métal et l'azote, du cyanure de potassium. On peut mettre avec le carbonate de potasse, soit les matières animales elles-mêmes, soit ces matières déjà calcinées; la masse est ensuite traitée par l'eau.

On a également employé de l'azote libre provenant de l'air atmosphérique et passant sur un mélange de carbone et de potasse chauffé au rouge; ce procédé est aussi employé dans l'industrie.

1. — Le cyanure de potassium est anhydre; il fond au rouge et se volatilise même au rouge blanc, sans se décomposer. Il cristallise dans le système cubique, par fusion, et en cubo-octaèdres dans ses dissolutions aqueuses. Il a une saveur et une réaction fortement alcalines. Au contact de l'air, il sent l'acide cyanhydrique; il est très vénéneux. Il est déliquescent; il se dissout en grande quantité dans l'eau. Insoluble dans l'alcool absolu, il se dissout dans l'alcool ordinaire, d'autant plus qu'il contient plus d'eau.

2. — Un *courant électrique* décompose la solution de ce corps en donnant de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de la potasse caustique.

3. — La *solution aqueuse* de ce corps se décompose lentement, même à la température ordinaire, en donnant du formiate de potasse et de l'ammoniaque; à la température de l'ébullition, la décomposition est beaucoup plus rapide :

$$KC^2Az + 4HO = C^2HKO^4 + AzH^3.$$

4. — Lorsqu'on fond du cyanure de potassium au contact de l'air, il se forme toujours une petite quantité de cyanate de potasse, par suite de la fixation de l'*oxygène* sur le cyanure; il faut rapprocher de cette action celle du soufre sur le cyanure de potassium, qui donne le composé correspondant, le sulfocyanate de potasse. Il se forme de plus grandes quantités de cyanate lorsque l'on chauffe le cyanure de potassium avec des oxydes comme l'oxyde de plomb, d'antimoine, le sesquioxyde de fer ou même l'acide arsénieux, l'acide antimonique; mais le corps le plus fréquemment employé est le bioxyde de manganèse; il est réduit à l'état de

protoxyde. Les autres oxydes dont nous venons de parler cèdent aussi leur oxygène, mais ils sont réduits à l'état métallique. Cette propriété fait que l'on emploie souvent le cyanure de potassium comme réducteur. Quand on chauffe du cyanure de potassium avec des composés oxydants comme un chlorate ou un azotate, il détone violemment. Le permanganate de potasse donne avec une solution de cyanure de potassium divers produits d'oxydations : acide carbonique, formique, oxalique, azoteux, azotique, et en outre de l'urée et de l'ammoniaque (Beaudrimont[1]). Le chlorure de chaux donne comme produit d'oxydation du cyanate de potasse, qui se transforme en cyanate de chaux (Zino)[2]. Lorsqu'on fond du cyanure de potassium avec du sulfate de potasse, il se forme aussi du cyanate de potasse et en même temps du sulfure de potassium.

5. — La dissolution de cyanure de potassium ne dissout pas le *soufre* (pour former du sulfocyanate de potasse); mais ce corps se forme avec les polysulfures

$$KCy + KS^5 = KSCyS + KS.$$

La dissolution du cyanure de potassium dissout au contraire le sélénium, même à la température ordinaire (Wiggers)[3]. Lorsque l'on fond du soufre avec du cyanure de potassium, il se forme du sulfocyanate de potasse.

6. — Le cyanure de potassium, traité par l'*iode*, reste incolore jusqu'à ce que l'on ait ajouté 2 équivalents d'iode pour 1 de cyanure. Il se précipite alors de la dissolution concentrée une combinaison (Langlois) ou un mélange (Liebig) d'iodure de potassium et d'iodure de cyanogène.

7. — Lorsqu'on fait passer un courant d'*acide sulfhydrique* dans une solution de cyanure de potassium, il se forme de petites aiguilles jaunes ayant pour composition $C^8H^5Az^3S^4$,

$$4C^2Az + 10HS = 4KS + AzH^4S.HS + C^8H^5Az^3S^4.$$

Ce composé, nommé chryséane, a été découvert par Wallach[4]. Au contact de l'oxyde de mercure, il se dédouble en acide sulfhydrique et acide cyanhydrique.

Lorsqu'on traite une dissolution froide de cyanure de potassium par un courant d'*acide sulfureux*, l'acide cyanhydrique est en partie déplacé et il se forme un cyanosulfite de potasse ayant pour formule $S^2O^4KC^2Az + 2HO$. C'est un corps cristallisé, peu soluble dans l'eau. Il se décompose par la chaleur en acide sulfureux, sulfate et sulfocyanate de potasse. Lorqu'on traite ce composé par un acide étendu, il se forme un sel acide encore moins soluble, qui se précipite; il a pour formule $S^2O^4KC^2Az,S^2O^4HC^2Az,6HO$. Il se forme en même temps une combinaison de bisulfite et de cyanosulfite de potasse (Etard)[5].

1. Baudrimont, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 1115.
2. Zino, *Journ. Pharm. Chim.*, (4), t. XXII, p. 101.
3. Wiggers, *Ann. Pharm.*, t. XXIX, p. 319.
4. Wallach, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 19.
5. Etard, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 649.

8. — Chauffé avec de la *potasse*, le cyanure de potassium se transforme d'abord en ammoniaque et formiate de potasse; mais si l'on élève la température jusqu'au rouge, il se dégage de l'hydrogène et du carbonate de potasse.

9. — Le cyanure de potassium donne avec l'*hyposulfite de soude* du sulfocyanate de soude; c'est sur cette propriété que se trouve basée une méthode destinée à distinguer le cyanure de potassium du ferrocyanure de potassium, dans les cas d'empoisonnement [1].

Le cyanure de potassium dissout un certain nombre d'autres cyanures en formant des sels doubles, qui seront étudiés plus loin. La formation de ces sels doubles a même lieu quelquefois aux dépens du métal libre, avec dégagement d'hydrogène. Par exemple, le zinc se dissout dans le cyanure de potassium,

$$2KCy + Zn + HO = KCy,ZnCy + H + KO.$$

Le cyanure de potassium, en solution aqueuse, dissout l'iodure d'azote sans dégagement de gaz. Si l'on évapore la liqueur dans le vide, il se dépose des aiguilles cristallines ayant l'odeur de l'iodoforme.

Les principales impuretés du cyanure de potassium que l'on trouve dans le commerce sont : le carbonate de potasse, le sulfure de potassium, le sulfocyanate de potasse, le cyanate de potasse, le formiate de potasse, le ferrocyanure de potassium, et enfin le sulfate et le chlorure de potassium. Voici comment on peut reconnaître la présence de ces impuretés.

Carbonate de potasse. — On le sépare du cyanure de potassium par l'alcool à 80° et l'on peut alors constater sur la masse restée insoluble, les caractères des carbonates, entre autres l'effervescence par les acides.

Sulfure de potassium. — Les sels de plomb donnent un précipité noir si l'essai contient du sulfure de potassium; s'il n'en contient pas le précipité est blanc.

Sulfocyanate de potasse. — On élimine l'acide cyanhydrique avec de l'acide chlorhydrique et l'on constate si l'on obtient avec les sels ferriques la coloration rouge sang qui caractérise les sulfocyanates.

Cyanate de potasse. — On traite le cyanure par de l'alcool à 80° et l'on examine si la solution fait effervescence avec les acides.

Formiate de potasse. — Lorsqu'on fond le cyanure de potassium et qu'il noircit, c'est en général un indice de la présence de ce corps; mais on reconnaît la présence avec plus de certitude en déplaçant l'acide cyanhydrique par un courant d'acide carbonique, évaporant la solution à sec, puis reprenant la masse par l'acide sulfurique. L'acide formique distille alors et l'on peut le reconnaître par ses réactifs ordinaires (réduction des sels d'argent et de mercure).

1. Jacquemin, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. IV, p. 135.

Ferrocyanure de potassium. — Si l'essai en contient, un sel ferrique absolument exempt de sel ferreux donne un précipité de bleu de Prusse (mélangé d'oxyde de fer) ; en traitant par un peu d'acide chlorhydrique, le précipité, d'abord verdâtre, devient franchement bleu par suite de la dissolution de l'oxyde de fer jaune.

Sulfate de potasse. — On l'y trouve rarement, parce qu'il est assez rapidement décomposé par le cyanure fondu en sulfure, le cyanure se transformant lui-même en cyanate. Pour le reconnaître, on chasse l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique et l'on ajoute un sel de baryte.

Chlorure de potassium. — On calcine une petite quantité du corps avec un peu de nitre (2 fois le poids de l'essai) et un excès de carbonate de soude (10 fois) ; on reprend par l'eau la masse qui ne contient plus de cyanogène, on ajoute de l'acide nitrique et l'on regarde si l'azotate d'argent donne un précipité de chlorure d'argent.

Pour avoir la teneur exacte d'un produit en cyanure de potassium pur, on peut employer deux méthodes distinctes, reposant l'une sur les sels d'argent et l'autre sur l'emploi de l'iode. 1° Le cyanure d'argent est insoluble dans l'eau, mais soluble dans le cyanure de potassium (1 équivalent de cyanure d'argent se dissout dans une liqueur contenant 1 équivalent de cyanure de potassium). La méthode basée sur ce fait consiste à verser dans un volume connu d'une dissolution titrée d'azotate d'argent du cyanure de potassium à essayer jusqu'à ce que tout le précipité d'abord formé soit redissous. (Dans cette méthode, la présence du chlorure de potassium est un obstacle.) 2° Une dissolution d'iode se décolore lorsqu'on la verse dans un cyanure (voyez Analyse). Elle donne l'iodure du métal et de l'iodure de cyanogène,

$$KCy + 2I = KI + CyI.$$

On verse donc dans un poids connu du cyanure à essayer une dissolution titrée d'iode jusqu'à ce que la teinte de celle-ci reste persistante. Dans ce procédé la présence du sulfure de potassium est une cause d'erreur. En effet, l'iode attaque le sulfure en se décolorant :

$$KS + I = KI + S.$$

Ces deux méthodes ne peuvent donc fournir que des résultats approximatifs.

Usages. — On fait un fréquent usage du cyanure de potassium pour certaines réductions. Il présente sur le flux noir et sur certains sels de potasse à acides végétaux l'avantage de réduire le métal sans le carburer. On s'en sert également en chimie analytique, soit pour la séparation de divers métaux comme le nickel et le cobalt, soit dans certains dosages volumétriques (dosage du cuivre). L'industrie en emploie une grande quantité pour la dorure et l'argenture galvaniques.

Données thermiques. — Elles ont été déterminées par M. Berthelot d'après la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique, la chaleur de neutralisation de cet

acide par la potasse, et la chaleur de dissolution du cyanure de potassium; on a :

K + Cy = KCy solide	+	$67^c,6$
K + Cy = KCy dissous	+	$64^c,7$
KO diss. + HCy diss. = KCy diss.	+	$2^c,96$
Chaleur de dissolution de KCy	—	$2^c,86$

CYANURE DE SODIUM

Ce corps peut être préparé par les divers procédés que nous avons décrits à propos du cyanure de potassium. Le meilleur mode de préparation consiste à faire passer un courant d'acide cyanhydrique anhydre dans une dissolution alcoolique de soude. Le cyanure qui se précipite ainsi est anhydre ; on l'exprime rapidement à la trompe, on le lave à l'alcool et on le sèche. Il existe deux hydrates de ce corps (Joannis)[1]. L'un a pour formule NaCy,4HO et l'autre NaCy,HO. On prépare le premier NaCy,4HO en dissolvant à chaud le cyanure anhydre dans l'alcool à 75°. Par refroidissement, l'hydrate se dépose en lames minces ; cet hydrate s'effleurit dans le vide en donnant du cyanure anhydre, très blanc et très pur. Ce corps répond aux hydrates connus des chlorure, bromure et iodure de sodium. Le deuxième hydrate s'obtient dans une dissolution alcoolique plus riche en alcool que celle qui fournissait l'hydrate précédent. Lorsqu'on évapore une solution de ce dernier hydrate dans l'alcool à 75° en présence de chaux vive qui absorbe la vapeur d'eau sans absorber l'alcool, la richesse alcoolique du liquide augmente peu à peu et il se dépose des cristaux jaunâtres ayant pour formule NaCy,HO. A ce moment le titre de l'alcool est de 85°.

Ces hydrates sont peu stables; même à la température ordinaire et conservés à l'abri de l'air, ils ne tardent pas à dégager de l'ammoniaque.

Données thermiques. — Elles ont été calculées au moyen de la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique, de la chaleur de neutralisation de cet acide étendu par la soude (Berthelot), et des chaleurs de dissolution du corps anhydre et des deux hydrates (Joannis). On a :

Na + Cy = NaCy solide		+	$60^c,4$
Na + Cy = AaCy dissous		+	$59^c,9$
NaCy solide HO solide = NaCy HO solide		—	$0^c,21$
NaCy solide + 4HO sol. = NaCy 4HO solide		+	$1^c,03$
NaO dissous + HCy dissous = NaCy dissous		+	$2^c,9$
Chaleur de dissolution de =	NaCy	—	$0^c,5$
—	NaCy,HO	—	$1^c,01$
—	NaCy,4HO	—	$4^c,41$

1. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXVII, p. 482.

CYANURE DE BARYUM

Berzélius indique comme préparation de ce corps la calcination du ferrocyanure de baryum. Il se forme un carbure de fer et il reste du cyanure de baryum que l'on extrait en lessivant la masse. Marguerite et Sourdeval[1] préparaient du cyanure de baryum impur en grande quantité en faisant passer un courant d'air sur un mélange de charbon et de baryte. On ne peut pas employer ici le procédé qui donnait avec le potassium et le sodium les produits les plus purs : par l'action de l'acide cyanhydrique anhydre sur une dissolution alcoolique de baryte, on obtient en effet des produits de compositions variables et qui paraissent être des combinaisons d'hydrates et d'alcoolates de cyanure de baryum (Joannis)[2]. Un bon procédé consiste à faire arriver de l'acide cyanhydrique anhydre en vapeur au milieu de cristaux d'hydrate de baryte à 9 équivalents d'eau. Il se forme ainsi du cyanure de baryum qui se dissout dans l'eau, mise en liberté, en donnant une solution très concentrée. Le vase où l'on fait cette opération se refroidit (par suite de la chaleur de dissolution du cyanure de baryum). C'est une bonne condition pour que le produit ne s'altère pas. Il est nécessaire de bien agiter la masse pendant toute la durée de la préparation et de s'arrêter un peu avant que toute la baryte ait disparu; cette dissolution se conserve bien alors. On l'évapore dans le vide en présence de l'acide sulfurique. Au moment de la mettre sous la cloche, on ajoute une petite quantité d'acide cyanhydrique suffisante pour saturer la baryte restée en dissolution et de façon même à avoir un léger excès d'acide; en mettant alors sous la cloche quelques fragments de potasse on absorbe l'excès de cet acide. De cette façon on obtient des cristaux bien purs de cyanure de baryum. Ce corps est trop déliquescent pour les mesurer. Ils ont pour formule BaCy,2HO (Joannis). Lorsqu'on les chauffe, ils dégagent de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique. Marguerite et Sourdeval faisaient passer un courant de vapeur d'eau à 300° sur le cyanure de baryum qu'ils préparaient comme nous l'avons dit, et ils obtenaient un dégagement considérable d'ammoniaque.

Cet hydrate n'est pas d'ailleurs le seul qui existe. Lorsqu'on le met dans le vide à la température ordinaire, il perd un équivalent d'eau et donne le composé BaCy,HO (Joannis). Pour avoir le cyanure anhydre on peut partir de l'un ou de l'autre de ces hydrates: il est préférable de se servir du dernier, qui a déjà perdu un équivalent d'eau. On le place dans un ballon fermé par un bouchon traversé par deux tubes. L'un de ces tubes se termine par une partie étirée, très capillaire; par l'autre on fait le vide. L'air rentre par le tube effilé, mais très lentement, de sorte que la pression de l'air dans le ballon reste toujours de quelques centimètres seulement, bien qu'un courant d'air le balaye constamment. L'air qui rentre ainsi doit être débarrassé de vapeur d'eau et d'acide carbonique; on chauffe le ballon vers 75°; au bout de quarante heures, le cyanure BaCy,HO a perdu la moitié de son eau environ; on

1. Marguerite et Sourdeval, *Comptes rendus*, t. L, p. 1100.
2. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* (5) t. XXVII, p. 489

élève alors la température à 100°; après douze heures il ne reste plus d'eau. Il est nécessaire de n'élever la température à 100° que vers la fin, pour éviter la décomposition du cyanure. Lorsqu'on opère avec le cyanure BaCy,2HO, il faut encore de plus grandes précautions ; on ne doit pas chauffer au delà de 50 ou 55° jusqu'à ce qu'il ait perdu la motié de son eau, ce dont on s'assure par une pesée du ballon.

Le cyanure ainsi obtenu est blanc, anhydre, très soluble dans l'eau (800 grammes environ dans un litre d'eau) et assez soluble dans l'alcool (180 grammes dans un litre d'alcool à 70 pour 100).

L'acide carbonique décompose ce corps en chassant l'acide cyanhydrique.

Données thermiques. — Elles sont relatives à la chaleur de neutralisation de la baryte et aux chaleurs de dissolution du cyanure anhydre et de ses deux hydrates (Joannis).

On a trouvé :

BaO dissous + HCy diss. = BaCy dissous	+	$5^{c},17$
Chaleur de dissolution de BaCy, 2HO	—	$2^{c},28$
BaCy, HO	—	$1^{c},05$
BaCy	+	$0^{c},89$

De ces nombres on déduit :

$$\text{BaCy solide} + \text{HO solide} = \text{BaCy,HO solide} + 1^{c},22$$
$$\text{BaCy solide} + \text{2HO solide} = \text{BaCy,2HO solide} + 1^{c},73$$

La chaleur d'oxydation du baryum étant inconnue, on n'a pas pu calculer la chaleur de formation du cyanure de baryum depuis ses éléments.

CYANURE DE STRONTIUM

On indique pour la préparation de ces corps les mêmes procédés que pour le cyanure de baryum : calcination du ferrocyanure de strontium. Le meilleur procédé consiste en réalité dans l'emploi d'un courant d'acide cyanhydrique anhydre passant à travers une masse de cristaux d'hydrate de strontiane. On doit prendre les mêmes précautions que pour le cyanure de baryum, ce corps étant encore plus altérable que le précédent. La solution évaporée dans le vide fournit des cristaux qui ont pour formule SrCy,4HO (Joannis). Ils sont assez déliquescents et se recouvrent rapidement à l'air d'une couche de carbonate de strontiane. Cependant, en recouvrant leur face de lames de mica on a pu les mesurer. Ils appartiennent au système du prisme orthorhombique; ils portaient les faces m,p, g^1 et a^1.

$$mm = 118°23'$$
$$ma^1 = 129°54'.$$

Un certain nombre de ces cristaux étaient maclés comme la staurotide et présentaient la forme de croix (staurotide maclée parallèlement à $e\,\frac{2}{3}$.) (Joannis.)

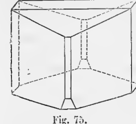


Fig. 75.

Lorsqu'on place ce corps dans le vide à la température ordinaire, on constate qu'en même temps qu'il perd de l'eau, il se décompose légèrement; on n'a donc pas pu le déshydrater. Les propriétés sont intermédiaires, par suite, entre celles du baryum que l'on obtient anhydre et celles du cyanure de calcium qu'on ne peut obtenir même à l'état d'hydrate cristallisé.

Données thermiques. — Elles se déduisent de la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique, de la chaleur de neutralisation de la strontiane par cet acide, et de la chaleur de dissolution de ce corps (Joannis); on a :

SrO diss. + HCy diss. = SrCy,4HO dissous	+	$3^c,13$
Sr + Cy + 4HO solide = SrCy,4HO solide	+	$60^c,8$
Chaleur de dissolution de Sr,Cy4HO	—	$2^c,07$

CYANURE DE CALCIUM

On peut obtenir ce corps en dissolution par l'action de l'acide cyanhydrique sur la chaux. Scheele précipitait l'excès de chaux par une quantité équivalente d'acide carbonique. Ittner et Schindler ajoutent au contraire à cette solution de l'acide cyanhydrique jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus le chlorure de magnésium, ce qui indique l'absence de chaux libre. Un courant d'acide carbonique décompose cette solution. Exposée à une longue ébullition, elle se décompose en acide cyanhydrique, acide carbonique et carbonate de chaux. Schulz prétend en avoir obtenu le cyanure de calcium en cubes anhydres en décomposant par la chaleur le ferrocyanure de calcium. Ce procédé est mauvais, car on ne peut déshydrater complètement le ferrocyanure avant de le calciner sans le décomposer un peu; il se trouve d'ailleurs mêlé au carbure de fer; on ne peut l'en séparer par dissolution et cristallisation, parce que ses dissolutions s'altèrent.

On peut garder indéfiniment ces solutions étendues de cyanure de calcium sans qu'elles s'altèrent même en présence d'un excès, soit de chaux, soit d'acide cyanhydrique. Au contraire une dissolution étendue, faite en proportions équivalentes et placée dans le vide, peut rester plusieurs jours incolore, mais dès qu'elle atteint une certaine concentration, elle noircit en quelques heures, en donnant les produits ordinaires de décomposition de l'acide cyanhydrique. La décomposition a également lieu en présence d'un petit excès de chaux ou d'acide cyanhydrique. Lorsque, sous la cloche à vide où se trouve une pareille dissolution, on met des fragments de po-

tasse et de l'acide sulfurique, la solution se concentre sans noircir et il se forme de petites aiguilles cristallines; mais ce n'est pas du cyanure de calcium, c'est un produit de sa dissociation, c'est un *oxycyanure* qui a pour formule 3CaO,CaCy,15HO (Joannis) et qui répond à l'oxychlorure de Rose 3CaOCaCl15HO. Ici, en présence de la potasse, l'acide cyanhydrique est absorbé au fur et à mesure de la dissociation du cyanure de calcium, et il ne se décompose plus. Le cyanure basique n'est pas d'ailleurs lui-même absolument stable; il perd dans le vide en présence de la potasse, peu à peu, tout son acide cyanhydrique et il reste de la chaux. Le cyanure de calcium est donc encore plus facilement décomposé par l'eau que les précédents.

Une dissolution concentrée de cyanure de calcium traitée par de l'alcool concentré donne un précipité, mais ce n'est pas du cyanure de calcium, moins soluble dans le mélange; c'est de la chaux. Le même fait se produit avec les solutions de cyanure de strontium.

Données thermiques. — On a mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide cyanhydrique par la chaux et la chaleur de dissolution du cyanure basique dans l'acide chlorhydrique étendu; on en a déduit les nombres suivants :

CaO diss. + HCy diss. = CaCy diss. + 3^c^,22
Ca + Cy = CaCy diss. + 57^c^,67
3CaO diss. + CaCy diss. + 15HO liq. = 3CaOCaCy15HO diss. + 5^c^,73.

On voit que ce corps se forme avec un dégagement de chaleur assez notable.

CYANURE DE THALLIUM

TlCy.

On l'obtient quand on verse une dissolution concentrée de cyanure de potassium dans un sel de protoxyde de thallium; le cyanure de thallium est assez soluble dans l'eau (Lamy).

Il existe un autre cyanure ayant pour formule $TlCy^2$. On l'obtient en dissolvant de l'oxyde thallique dans de l'acide cyanhydrique. La solution concentrée dans le vide abandonne de beaux cristaux incolores dont l'analyse a conduit à la formule ci-dessus.

CYANURE DE MAGNÉSIUM

On n'a sur ce corps que peu de données : Scheele indique que la magnésie récem-

ment précipitée se dissout dans l'acide cyanhydrique et que la magnésie calcinée s'y dissout aussi, mais plus lentement; lorsqu'on veut ensuite évaporer la liqueur, l'acide cyanhydrique se dégage et la magnésie reste inaltérée comme résidu. Cette dissolution est décomposée par l'acide carbonique, qui en précipite du carbonate de magnésie.

CYANURE DE CÉRIUM

Ce corps jouit de propriétés à peu près identiques; le cyanure de potassium précipite des sels de cérium une matière blanche, visqueuse, mais elle se décompose rapidement en dégageant de l'acide cyanhydrique et laissant un résidu d'oxyde de cérium (Beringer)[1].

CYANURE D'YTTRIUM

Lorsqu'on traite de l'hydrate d'oxyde d'yttrium par une dissolution d'acide cyanhydrique, il s'y dissout et l'on obtient par l'évaporation des nodules blancs efflorescents. Ils se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool.

CYANURE D'ALUMINIUM

On a pas obtenu jusqu'ici le cyanure d'aluminium à l'état libre; on l'a obtenu en combinaison avec le cyanure de fer, à l'état de ferrocyanure d'aluminium. L'alumine récemment précipitée n'est pas soluble dans l'acide cyanhydrique, et lorsqu'on traite un sel d'alumine par du cyanure de potassium, il se précipite de l'hydrate d'alumine; en même temps de l'acide cyanhydrique est mis en liberté.

Cyanure double d'aluminium et de fer[1]. — Si l'on fait bouillir une dissolution de cyanure jaune avec une dissolution acide d'un sel d'alumine, il se forme immédiatement un précipité blanc qui ne tarde pas à bleuir rapidement à l'air. Si

1. Beringer, *Ann. Pharm.*, t. XLII, p. 139.

l'on opère sur un excès de sel d'alumine de manière que la liqueur, séparée du précipité, ne contienne plus de ferrocyanure, on obtient un composé qui semble répondre à la formule $3FeCy,2Al^2Cy^3$. Ce serait donc un bleu de Prusse dans lequel le cyanure ferrique serait remplacé par le cyanure d'aluminium. (Tissier, *Journal de Pharm. et Chim.*, t. XXXV, 88, et *Rép. Chim. pure*, I, 483.)

CYANURE DE TITANE

L'existence de ce corps est mal établie; elle repose sur le fait suivant : Lorsqu'on attaque la mine de platine par l'eau régale et que l'on met ensuite la dissolution au contact du cyanure d'argent, il se précipite, à l'état de cyanure, du palladium, du cuivre et du titane; à ce précipité se trouve mêlé un peu de chlorure d'argent. Lorsqu'on calcine ensuite en vase clos le précipité, il se volatilise, sous forme d'une masse grisâtre, soit du cyanure de titane, soit un chlorure impur de ce métal. Ce sublimé est soluble dans l'eau. L'ammoniaque donne dans la dissolution un précipité blanc. Elle se colore en rouge jaunâtre au contact de la teinture de noix de galles[1].

Mais si ce corps n'existe pas à l'état libre, ou si du moins son existence paraît mal établie, on connaît une combinaison bien définie de ce corps avec l'azoture de titane.

Azotocyanure de titane $C^2AzTi,3AzTi^3$[2]. — Ce composé, qui est une combinaison de cyanure de titane et d'azoture de titane, a d'abord été pris pour du titane métallique. On le rencontre cristallisé en petits cubes, ayant l'aspect et l'éclat métallique du cuivre, dans certains hauts-fourneaux où l'on a traité des minerais de fer; sa production paraît liée à celle du cyanure de potassium, dont on a constaté la présence dans les hauts-fourneaux. L'expérience suivante vient appuyer cette explication : L'acide titanique, chauffé dans un creuset fermé avec du ferrocyanure de potassium, à une température suffisante pour fondre le nickel, donne une masse brune dans laquelle on peut distinguer au microscope, après son refroidissement, une série de petits cristaux doués de l'aspect métallique du cuivre. Si l'on traite alors la masse par l'acide chlorhydrique, qui dissout le fer qui se trouve mélangé à ces cristaux, on obtient un produit qui présente toutes les propriétés des cristaux trouvés dans les hauts-fourneaux et que Wöhler, qui les a analysés, représente par la formule $C^2AzTi + 3AzTi^3$. L'eau décompose ce corps au rouge en reproduisant de l'acide titanique et mettant de l'hydrogène en liberté; cet hydrogène est mêlé d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique. L'acide titanique qui se

1. Weiss et Dobereiner, *Ann. Chim. Pharm.*, t. XIV, p. 16.
2. Wöhler, *Ann. Pharm.*, t. LXXIII, p. 347; *Ann. Phys. Chim.*, t. XXIX, p. 166, et t. XXVIII, p. 382; *Pogg.*, t. LXXVIII, p. 401; *Comptes rendus*, t. XXIX, p. 505.

forme ainsi conserve, comme cela arrive souvent, la forme extérieure primitive des cristaux d'azotocyanure de titane, bien qu'en réalité ces cubes se trouvent formés de cristaux octaédriques ayant la forme de l'anatase que l'on rencontre dans la nature.

Le chlore décompose à chaud cet azotocyanure en donnant du chlorure de titane et une substance jaunâtre qui se sublime en petits cristaux qui sont une combinaison de chlorure de titane et de chlorure de cyanogène. Lorsqu'on chauffe l'azotocyanure de titane avec la potasse, il se dégage de l'ammoniaque, en même temps qu'il se forme du titanate de potasse. Les oxydes de cuivre, de plomb, de mercure sont réduits par ce corps, avec un grand dégagement de chaleur, suffisant pour porter le tout au rouge et même faire fondre le cuivre, réduit en petits globules.

CYANURE DE VANADIUM

La seule expérience que l'on ait faite pour montrer l'existence de ce cyanure est la suivante : On a observé que l'acide vanadique donne, après un contact assez prolongé avec de l'acide cyanhydrique, une masse gélatineuse brun foncé. On peut la laver et la sécher sans qu'elle prenne la coloration verte, indiquant une décomposition. On n'a pas réussi à obtenir une combinaison de ce cyanure avec le cyanure de potassium, bien qu'il soit soluble dans une dissolution de ce corps, parce que lorsque l'on évapore le tout la masse dégage de l'acide cyanhydrique et il ne reste en définitive que du vanadate de potasse[1].

CYANURES D'URANIUM

On n'a pas obtenu de cyanure correspondant au protoxyde d'uranium : cet oxyde ne se dissout pas dans l'acide cyanhydrique. En outre, lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium à du protochlorure d'uranium, il se dégage de l'acide cyanhydrique et il se dépose du protoxyde d'uranium[2].

Sesquicyanure d'uranium. — L'existence de ce corps repose sur le fait suivant : Le cyanure de potassium donne un précipité d'une belle couleur jaune avec

1. Berzélius, *Pogg.*, t. XXII, p. 26.
2. Rammelsberg, *Pogg.*. t. LIX, p. 2.

les sels de sesquioxyde d'uranium. Ce précipité se dissout en petite quantité dans le cyanure de potassium en le colorant en jaune pâle. Les acides ne précipitent pas cette dissolution [1].

CYANURE DE GLUCINIUM

Le précipité produit par le cyanure de potassium dans le sulfate de glucinium ne contient pas de cyanogène, d'après Atterberg [2].

CYANURES DE MANGANÈSE

Les cyanures simples de manganèse ont été peu étudiés; on a décrit le cyanure manganeux MnCy; le cyanure manganique Mn^2Cy^3 n'a pas été isolé, mais on connaît des combinaisons de ce corps avec d'autres cyanures; enfin on a obtenu un autre cyanure, ayant la même formule qu'un bleu de Prusse : c'est Mn^5Cy^6, que l'on peut considérer comme une combinaison des deux précédents $3MnCy,Mn^2Cy^3$. Les sels les plus importants sont ceux que les deux premiers forment avec les autres cyanures.

Cyanure manganeux. — Le cyanure de potassium donne avec les sels manganeux un précipité blanc lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'air, il devient brun lorsqu'il se trouve en présence de l'oxygène. Il se dissout facilement dans les cyanures alcalins; les acides le décomposent en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Acide manganocyanhydrique. — Lorsqu'on traite du manganocyanure de plomb par une dissolution d'acide sulfhydrique, on obtient de l'acide manganocyanhydrique en dissolution dans l'eau. Cette dissolution s'altère assez rapidement; il se dégage de l'acide cyanhydrique et il se dépose des flocons roses de protoxyde de manganèse hydraté. Par une évaporation rapide, on obtient l'acide en cristaux incolores (Descamps). Comme ce corps est insoluble dans l'éther, il y aurait probablement avantage à le précipiter de sa solution aqueuse par l'éther, comme on le fait pour l'acide ferrocyanhydrique.

1. Wittstein, *Repert.*, t. LXIII, p. 214.
2. Atterberg, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 160.

Pour la préparation du manganocyanure de potassium, on a indiqué l'action du sulfure de manganèse récemment précipité sur le cyanure de potassium :

$$MnS + 3KCy = KS + K^2MnCy^3.$$

Voici le procédé de préparation indiqué par M. Descamps. On traite une solution concentrée de cyanure de potassium par du cyanure de manganèse, à la température de 40 ou 50°, puis on laisse refroidir; après environ une demi-heure, il se dépose des cristaux d'un violet très foncé; ils s'altèrent rapidement au contact de l'air, en donnant un manganicyanure et du sesquioxyde de manganèse. On peut le garder en solution dans l'alcool, ou dans des tubes, lorsqu'il a été bien desséché dans le vide.

Lorsqu'on traite la dissolution rouge brun, que l'on obtient en dissolvant le cyanure de manganèse dans le cyanure de potassium, par un acide, en petite quantité, il se dépose le cyanure manganomanganique dont nous avons parlé; à l'air, cette même dissolution s'altère; elle laisse déposer de l'oxyde manganeux hydraté, tandis qu'une autre portion se transforme en manganicyanure de potassium.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se décompose en cyanate de potasse et sesquioxyde de maganèse. Les agents oxydants, comme le chlore, les hypochlorites, le permanganate, transforment ce corps en manganicyanure. La formule du manganicyanure de potassium répond à celle du ferrocyanure, K^2MnCy^3. Lorsqu'on met ce corps dans l'eau, il s'y dissout d'abord, mais il ne tarde pas à se décomposer en cyanure de potassium et en un précipité vert qui a pour formule $KMnMnCy^3$; c'est un manganocyanure de potassium et de manganèse. Ce corps se forme aussi dans l'action d'un acide en petite quantité sur le manganocyanure de potassium.

Ce précipité vert se forme aussi lorsqu'on précipite le chlorure manganeux par un léger excès de cyanure de potassium ; le précipité, d'abord rosé, verdit rapidement ; c'est le même corps que celui dont nous venons de parler. Séché à 100°, il se conserve bien à l'abri de l'humidité; on reproduit facilement avec lui la plupart des manganocyanures et son emploi constitue un procédé commode de préparation de ces corps. Il suffit de le dissoudre dans un cyanure en solution concentrée pour avoir par refroidissement les manganocyanures correspondants (Descamps).

Les manganocyanures paraissent se combiner facilement avec divers autres sels comme le font les ferrocyanures. M. Descamps a obtenu une combinaison de manganocyanure de potassium avec du ferrocyanure de potassium en chauffant à 60° du ferrocyanure de manganèse au contact d'une solution concentrée de cyanure de potassium. La liqueur filtrée a laissé déposer par refroidissement des paillettes cristallines vertes qui constituent une combinaison de ces deux cyanures doubles (Descamps).

De même une solution de manganocyanure de potassium dans du cyanure de potassium, à laquelle on ajoute un peu de chlorure de potassium, laisse déposer de petits cristaux bleus, très altérables à l'air. L'iodure de potassium donne une combinaison analogue.

Manganocyanure de sodium. — Il s'obtient comme celui de potassium par l'intermédiaire d'un composé vert, ayant pour formule $MnNaMnCy^3$. Il s'altère aussi rapidement que le sel de potassium. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Manganocyanure de baryum. Ba^2MnCy^5. — On chauffe du cyanure de manganèse dans une solution concentrée de cyanure de baryum ; on laisse refroidir et l'on évapore dans le vide. Les cristaux sont lavés à l'alcool ; ils sont bleus, très solubles dans l'eau ; ils se décomposent à l'air en sesquioxyde de manganèse et manganocyanure de baryum. Comme pour les précédents, il existe un sel vert qui est un manganocyanure de baryum et de manganèse. (Descamps.)

Manganocyanure double de baryum et de potassium. — On dissout le manganocyanure de baryum et de potassium dans une solution concentrée de cyanure de potassium ; on obtient ainsi de petits cristaux bleuâtres, très altérables, de manganocyanure de baryum et de potassium. (Descamps.)

Manganocyanure de strontium. — Même préparation, même altérabilité, même couleur. Il existe un composé vert analogue aux précédents.

Manganocyanure de calcium. — Mêmes propriétés.

Manganocyanure d'aluminium. — Il s'obtient par la précipitation d'un sel d'aluminium par un manganocyanure alcalin ; il est bleuâtre.

Manganocyanure de zinc. — Précipité bleuâtre obtenu par double décomposition ; altérable au contact de l'eau ; desséché à 100°, il peut se conserver.

Manganocyanure de cadmium. — Mêmes propriétés, même couleur.

Manganocyanure de plomb. — Préparé par double décomposition ; c'est un précipité jaune.

Manganocyanure de potassium. — On l'obtient en abandonnant à l'air une solution de protocyanure de manganèse dans le cyanure de potassium jusqu'à ce que la solution cristallise ; le manganocyanure se forme ainsi par l'oxydation directe de l'oxygène de l'air. On peut aussi laisser à l'air du carbonate de manganèse mélangé d'une solution de cyanure de potassium et d'acide cyanhydrique. On peut encore précipiter de l'acétate de manganèse par un excès d'acide cyanhydrique, puis neutraliser par la potasse ; la solution est alors évaporée avec soin. On peut aussi faire passer un courant de chlore dans la dissolution de manganocyanure, et c'est un procédé plus rapide de préparation de ce corps.

Les cristaux de ce corps sont de petites aiguilles d'un brun rouge, très solubles dans l'eau ; leur dissolution est peu stable ; elle laisse déposer du sesquioxyde de manganèse hydraté. Ces corps sont plus stables que les manganocyanures, contrairement à ce qui arrive avec les ferrocyanures. Les manganicyanures sont réduits par l'hydrogène sulfuré en manganocyanures.

Manganicyanure de zinc. — C'est un précipité rose que l'on obtient par double décomposition entre un sel de zinc et du manganicyanure de potassium ; il est assez rapidement altéré au contact de l'eau.

Manganicyanure de cadmium. — Il ressemble au précédent et s'obtient avec le sulfate de cadmium.

Le manganicyanure de potassium donne avec un certain nombre de sels des précipités de couleurs variées. Le précipité avec les sels de

Alumine	est rose
Protoxyde de fer	bleu foncé
Manganèse	orangé
Cobalt	brun-rougeâtre
Plomb	jaune foncé
Cuivre	brun rougeâtre
Argent	rouge brique

Les sels de peroxyde de fer ne donnent aucun précipité, mais la liqueur ne tarde pas à s'altérer.

CYANURE DE ZINC [1]

Le cyanure de zinc est un composé blanc amorphe que l'on prépare soit en précipitant un sel de zinc par du cyanure de potassium, soit de l'acétate de zinc par l'acide cyanhydrique. La précipitation par le cyanure de potassium donne un produit auquel il est difficile d'enlever une petite quantité de potassium qu'il renferme. En outre, si l'on emploie le sulfate de zinc, il faut avoir bien soin qu'il soit exempt de sulfate de fer. Le cyanure de potassium doit être exempt, en outre, de carbonate de potasse qui donnerait avec le sel de zinc un précipité de carbonate de zinc; c'est encore une condition qui n'est réalisée que lorsqu'on opère avec des précautions spéciales. Le procédé de l'acétate et de l'acide cyanhydrique donne un produit plus pur ; mais le zinc n'est pas complètement précipité, par suite d'un équilibre qui s'établit entre l'acide acétique mis en liberté et l'acide cyanhydrique employé. On peut bien, il est vrai, neutraliser au fur et à mesure l'acide par un alcali, mais alors le lavage du cyanure de zinc est plus difficile. On peut aussi remplacer l'acétate de zinc par un mélange de sulfate de zinc et d'acétate de potasse ; il y a encore ici à faire la même remarque relativement au lavage du précipité; on peut obtenir le cyanure de zinc cristallisé, en superposant dans un vase, par ordre de densités, une solution concentrée d'acétate de zinc, une couche d'eau, et une dissolution d'acide cyanhydrique; par la diffusion de ces deux corps à travers la couche d'eau, il se forme peu à peu du cyanure de zinc qui est cristallisé. Les cristaux atteignent en général un millimètre de longueur et quelquefois même davantage. Cela tient à la solubilité du cyanure de zinc, qui, bien qu'insoluble dans l'eau, se dissout un peu dans les dissolutions même étendues de sels de zinc

1. Joannis, *Ann. Chim. Phys.*, t. XXVII, p. 500; Henry, *J. Pharm.*, t. XV, p. 57; Schindler, *Mag. Pharm.*, t. XXXVI, p. 67 : Rammelsberg, *Pogg.*, t. XLII, p. 114.

(4 grammes par litre dans une solution concentrée d'acétate de zinc et 2 grammes par litre environ dans une solution concentrée de sulfate de zinc) (Joannis). Ces cristaux appartiennent au système du prisme orthorhombique. Ils présentent les faces m et b'; on a trouvé pour les angles :

$$mm = 91^\circ,42'$$
$$mb' = 145^\circ,44'$$

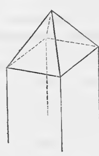


Fig. 76.

Le cyanure cristallisé, ainsi obtenu, est beaucoup plus difficilement soluble dans les acides que le cyanure amorphe.

On a indiqué aussi, comme préparation, de laisser en contact pendant quelque temps de l'oxyde de zinc et de l'acide cyanhydrique[1]. Cette action est lente, et après deux ou trois jours, si l'on analyse le produit resté insoluble, on trouve qu'il contient de l'oxyde de zinc inaltéré. On a trouvé dans une expérience sensiblement la composition 3ZnCy,ZnO (Joannis), mais ce n'est probablement qu'un mélange; si l'on cherche en effet la chaleur de formation de ce corps, depuis l'oxyde de zinc et le cyanure de zinc, on trouve qu'elle est sensiblement nulle ; or, d'après les analogies, le cadmium qui forme un véritable cyanure basique donne pour cette formation une quantité de chaleur considérable + 11^{c},0.

Le cyanure de zinc est anhydre, blanc de neige. Lorsqu'on chauffe en vase clos du cyanure de zinc bien sec, il se forme une matière noire qui, suivant les uns (Schindler), est constituée par un mélange de zinc métallique et de charbon, tandis que c'est suivant les autres (Rammelsberg) du paracyanure de zinc.

Le cyanure de zinc bien sec, abandonné à lui-même, ne se décompose pas. Il se dissout dans l'acide acétique, mais pas en totalité ; il se forme un équilibre entre les deux acides acétique et cyanhydrique. Lorsqu'on fait bouillir du cyanure de zinc et de la potasse, une partie du cyanogène se porte sur le potassium en donnant du cyanure de potassium, et il se forme de l'oxyde de zinc; les deux oxydes se combinent alors, ainsi que les deux cyanures, et l'on a :

$$2ZnCy + 2KOZnCy. = KO,ZnO + KCy,ZnCy.$$

Le cyanure de zinc se dissout dans un certain nombre de cyanures en donnant des sels doubles étudiés un peu plus loin.

1. Corriol et Berthemot, *J. Pharm.*, t. XVI, p. 444.

Données thermiques. — On a déterminé la chaleur de formation du cyanure de zinc en dissolvant ce corps dans de l'acide chlorhydrique. Connaissant alors les chaleurs de formation de l'acide cyanhydrique et du chlorure de zinc, on a pu calculer celle du cyanure de zinc ; on a trouvé :

$$\text{Zn} + \text{Cy gaz.} = \text{ZnCy amorphe} \qquad +29^{\text{c}},3$$
$$\text{ZnO} + \text{HCy diss.} = \text{ZnCy amorphe} \qquad +6^{\text{c}},7.$$

Cyanure double de zinc et d'ammonium. — Ce composé a pour formule $AzH^4Cy,ZnCy$. Ce sont des prismes incolores appartenant au système orthorhombique, mais leur angle est très voisin de 90°. A l'air, ils laissent dégager de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque. Le meilleur procédé de préparation consiste à dissoudre du cyanure de zinc dans du cyanhydrate d'ammoniaque. On peut aussi faire arriver un courant d'acide cyanhydrique dans une dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc. Ce corps se comporte comme une combinaison assez instable de cyanhydrate d'ammoniaque et de cyanure de zinc; chauffé avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque ; calciné en présence de l'air, il laisse un résidu d'oxyde de zinc. Lorsqu'on veut dissoudre ce corps dans l'eau, une petite quantité de cyanure de zinc se précipite par suite de la dissociation du cyanure double ; la décomposition s'arrête lorsqu'une certaine quantité de cyanure d'ammonium a été ainsi mise en liberté (Corriol et Berthemot) [1].

Cyanure double de zinc et de potassium[2]. — Ce composé a pour formule KCy,ZnCy (Analyses de Rammelsberg, Schindler, Gmelin). Il est anhydre ; cependant on y trouve de l'eau d'interposition en quantité qui varie depuis 1/2 jusqu'à 2 et 3 pour 100. On le prépare en dissolvant le cyanure de zinc dans du cyanure de potassium ; on évapore doucement et, par refroidissement, le cyanure double cristallise. On peut aussi dissoudre de l'oxyde, ou même du carbonate de zinc, dans du cyanure de potassium, auquel on ajoute une quantité d'acide cyanhydrique équivalente au zinc employé ; avec le carbonate de zinc, l'acide carbonique se dégage. Les cristaux sont des octaèdres réguliers transparents et le plus souvent incolores. Ils fondent sans se décomposer, comme le cyanure de potassium. Lorsqu'on ajoute à une solution de ce corps un acide, goutte à goutte, il est décomposé, d'abord en cyanure de zinc qui se précipite, et en cyanure de potassium qui donne avec l'acide le sel correspondant de potasse et de l'acide cyanhydrique, puis le cyanure de zinc à son tour est décomposé.

Le cyanure double de zinc et de potassium est très soluble dans l'eau, la température de l'eau n'ayant d'ailleurs qu'une faible influence. La plupart des cyanures doubles formés par le cyanure de zinc étant beaucoup moins solubles, on obtient avec le cyanure double de zinc et de potassium et divers sels métalliques, des cyanures doubles où le potassium a été échangé contre le métal du sel employé. C'est ainsi qu'une dissolution de chlorure de baryum donne un précipité de cyanure de zinc et de baryum. On obtient également un précipité avec le chlorure de calcium. Les sels de cobalt, de nickel, d'oxyde mercurique sont dans ce cas ; ils donnent des

1. *J. Pharm.*, XVI, 444.
2. Schindler, *Mag. Pharm.*, t. XXXVI, p. 70.

précipités rouge brique, blanc verdâtre, blanc. Mais tandis que dans ces réactions, il n'y avait pas mise en liberté d'acide cyanhydrique, dans les réactions avec les sels d'alumine, de titane, d'oxyde ferrique ou d'oxyde mercureux, il se forme un précipité qui contient un oxyde, et en même temps de l'acide cyanhydrique est mis en liberté. Avec le sulfate de cuivre, on a un précipité jaune brun qui dégage du cyanogène; il s'est probablement formé d'abord du cyanure de cuivre combiné ou mélangé à du cyanure de zinc, puis le cyanure de cuivre a perdu la moitié de son cyanogène, comme il fait dans un certain nombre de cas, en se transformant en cyanure cuivreux.

L'acétate de plomb donne un précipité blanc, que l'on a considéré comme une combinaison de cyanure de zinc et d'oxyde de plomb (Berzélius).

Cyanure double de zinc et de sodium. — Il a pour formule NaCy,2ZnCy,5HO (analyse de Rammelsberg). Ce composé perd son eau de cristallisation au-dessous de 200° sans se décomposer; c'est un fait digne de remarque que cette stabilité plus grande en présence de l'eau, des cyanures doubles. Il cristallise en lames incolores, très solubles (plus que le cyanure double de zinc et de potassium. Rammelsberg)[1].

Cyanure double de zinc et de baryum. — On l'obtient par double décomposition entre l'acétate de baryte et le cyanure double de zinc et de potassium. C'est un corps anhydre qui a pour formule BaCy,2ZnCy; cependant, ainsi préparé. il contient toujours 1/2 pour 100 de potassium (Rammelsberg)[2]. Il est probable que l'on obtiendrait ce composé pur en dissolvant directement le cyanure de zinc dans le cyanure de baryum, comme on le fait pour le composé suivant.

Cyanure de zinc et de calcium. — On dissout directement le cyanure de zinc dans du cyanure de calcium. On obtient par évaporation des cristaux assez solubles dans l'eau (Schindler)[3].

Cyanure double de zinc et de thallium. — Cristaux anhydres très nets. Ils fondent, quand on les chauffe, en se décomposant.

CYANURE DE CADMIUM

CdCy (analyse de Rammelsberg). Les propriétés indiquées par ces divers auteurs pour le cyanure de cadmium varient sensiblement avec le procédé de préparation employé. Cela tient à ce que l'on obtient tantôt le cyanure, tantôt un cyanure ba-

1. Berzélius, *Jahresbericht.*, t. XX, p. 152.
2. Rammelsberg, *Pogg.*, t. XLII, p. 112 et 113.
3. Schindler, *Mag. Pharm.*, t. XXXVI, p. 70.

sique (Joannis)[1]. Rammelsberg[2] prépare le cyanure de cadmium par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'oxyde de cadmium, filtrant la liqueur et évaporant doucement. Ce procédé donne en effet du cyanure de cadmium, mais il est long : le cyanure de cadmium est peu soluble dans l'eau (17 grammes par litre). Il faut par suite évaporer une assez grande quantité de liquide pour obtenir une proportion notable de ce corps. Cette évaporation doit en outre être conduite lentement. Dans cette préparation, tout l'oxyde de cadmium n'est pas transformé en cyanure; une partie reste insoluble tout en changeant de forme et prenant un aspect cristallin. Ce composé est un cyanure basique qui a pour formule 2CdCy,CdO,5HO, et qui sera étudié plus loin. On peut aussi préparer le cyanure de cadmium par une double décomposition. Suivant Rammelsberg, les sels de cadmium ne sont pas précipités par les cyanures alcalins. Ils le sont, suivant Wittstein. Ceci est une question de concentration des liqueurs. Avec les dissolutions concentrées on obtient un précipité de cyanure de cadmium. Le procédé suivant paraît être le plus avantageux.

On précipite une dissolution saturée de sulfate de cadmium par une solution très concentrée de cyanure de potassium pur. La concentration doit être telle qu'il se dépose en même temps du sulfate de potasse. On lave alors le précipité jusqu'à ce que tout le sulfate de potasse soit dissous, ce dont on s'assure du reste au moyen d'un sel de baryte. Bien que l'on perde ainsi pendant le lavage une certaine quantité de cyanure, c'est le procédé qui fournit le plus rapidement le cyanure de cadmium pur en proportion notable (Joannis).

Le cyanure de cadmium ainsi préparé est en petits cristaux blancs, anhydres, inaltérables à l'air. On peut les chauffer vers 200° sans les décomposer; mais à une plus haute température, au contact de l'air, ils donnent une masse noire qui bientôt devient blanche à la surface, par suite de la formation de l'oxyde de cadmium.

Oxycyanure de cadmium. — 2CdCy,CdO,5HO. Ce composé a été obtenu dans l'action de l'acide cyanhydrique en excès sur l'oxyde de cadmium (Joannis); séché dans le vide, il contient 5 équivalents d'eau. Il se décompose comme le cyanure de cadmium, mais il donne en outre de l'ammoniaque et du cyanhydrate, résultant de l'action de l'eau d'hydratation sur les produits de la décomposition.

Données thermiques. — Le cyanure de cadmium solide est formé depuis le cyanogène gazeux et le cadmium, avec un dégagement de chaleur de $+20^{c},0$. La chaleur de formation de l'oxycyanure solide depuis le cyanure solide, l'oxyde solide et l'eau solide, est de $11^{c},0$ (Joannis). Si l'on calcule les chaleurs dégagées dans les deux réactions :

$$3CdO + 3HCy \text{ diss.} = 3CdCy + 3HO$$
$$3CdO + 3HCy \text{ diss.} = 2CdCy,CdO,5HO \text{ diss.} + HCy \text{ diss.}$$

on trouve que la première dégage $+ 21^{c},6$ et la seconde $+ 27^{c},6$. Ces nombres expliquent la formation de l'oxycyanure, même en présence d'un excès d'acide cyanhydrique, la chaleur répondant à cette réaction étant plus considérable que celle qui répond à la formation du cyanure. Les deux réactions ont lieu en réalité

1. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXVII, p. 506.
2. Rammelsberg, *Pogg.*, t. XXXVIII, p. 364.

simultanément, par suite d'un phénomène d'équilibre, comme il s'en produit si souvent dans les dissolutions solides ; mais la deuxième réaction est celle qui a surtout lieu.

Cyanure de cadmium et de potassium[1]. KCy,CdCy. (*Analyse de Rammelsberg*). — On verse une dissolution de cyanure de potassium dans de l'acétate de cadmium ; on évapore lentement et, par refroidissement, il se dépose des cristaux incolores de cyanure double de cadmium et de potassium. Ils ont la forme d'octaèdres ; ils sont très brillants. Ils sont inaltérables à l'air. A 200°, ils perdent une petite quantité d'eau d'interposition, et chauffés plus fortement ils fondent en un liquide incolore. Ils se décomposent lentement, lorsqu'on les chauffe à l'abri de l'air ; au contact de l'oxygène, ils s'oxydent facilement ; il se forme de l'oxyde de cadmium, dont une portion est réduite à l'état de cadmium métallique par une portion du carbone mis en liberté ; la potasse reste à l'état de carbonate mêlé de charbon. Les acides le décomposent en dégageant de l'acide cyanhydrique ; l'acide sulfhydrique donne avec ce sel un précipité très fin de sulfure de cadmium. Rammelsberg a étudié l'action d'un certain nombre de sels sur la dissolution de ce cyanure double. Les chlorures de baryum, strontium, calcium donnent avec lui un précipité blanc ; le sulfate de manganèse donne un précipité blanc qui devient rapidement brun. Le sulfate de zinc donne un précipité blanc ; ce précipité lavé contient quatre parties de zinc pour une de cadmium ; le sulfate de cuivre donne un précipité brun devenant blanc avec dégagement de cyanogène. Le nitrate mercureux dépose du mercure métallique. Les sels d'or sont décolorés, mais sans formation de dépôt d'or métallique. Le cyanure double de cadmium et de potassium se dissout dans trois parties d'eau froide et dans une partie d'eau bouillante.

CYANURE DE PLOMB

On a indiqué, pour la préparation de ce corps, l'action du cyanure de calcium sur l'acétate neutre de plomb (Scheele) ; de l'acide cyanhydrique sur le sucrate de plomb (Rodgers) et sur le nitrate de plomb. Ce dernier procédé ne donne rien (Erlenmeyer)[2] ; les autres donnent, non du cyanure de plomb, mais un cyanure basique (Joannis), décrit par Kugler et Erlenmeyer et obtenu par eux à l'aide d'autres procédés : action de l'ammoniaque sur un mélange d'acétate basique de plomb et d'acide cyanhydrique. Kugler paraît avoir étudié un produit altéré par l'acide carbonique de l'air (d'après ses analyses). Erlenmeyer lui donne la formule 2PbO,PbCy. Cependant il contient un équivalent d'eau qu'on ne peut lui enlever sans lui faire perdre en même temps une petite quantité d'acide cyanhydrique, 2PbO,PbCy,HO

1. Rammelsberg, *Pogg.*, t. XXXVIII, p. 366.
2. Erlenmeyer, *J. pr. Chim.*, t. XLVIII, p. 356.

(Joannis). On le prépare facilement par l'action d'une solution d'acétate neutre de plomb sur le cyanure de potassium; mais on l'obtient en plus grande quantité si l'on ajoute au mélange de l'ammoniaque qui sature l'acide acétique mis en liberté et l'empêche de réagir sur l'oxycyanure formé en donnant lieu à un équilibre entre cet acide et l'acide cyanhydrique.

Données thermiques. — La chaleur de formation de ce corps a été déterminée en le dissolvant dans l'acide azotique étendu (Joannis). On a trouvé

$$Pb + Cy + 2PbO + HO \text{ sol.} = 2PbO,PbCy,HO \text{ sol. dégage } + 8^{c},9.$$

D'après ce que l'on sait sur les chaleurs de formation des cyanures basiques, il résulte de ce nombre que la chaleur de formation du cyanure de plomb doit être très faible, sinon nulle. Cela peut expliquer pourquoi l'on n'a pas obtenu ce corps jusqu'à présent.

Cyanure de zinc et de plomb[1]. — Rammelsberg dit que lorsqu'on précipite un sel de plomb par le cyanure double de zinc et de potassium, il se forme un précipité blanc, ne contenant pas de potassium, et qui a pour formule 2ZnCyPbCy.

Cyanure de cadmium et de plomb. — Rammelsberg le prépare par un procédé analogue : action du cyanure double de cadmium et de potassium sur le sucrate de plomb. Il se forme un précipité qui paraît contenir 1 équivalent de cadmium pour 2 de plomb; mais, par le lavage, ce corps s'altère, perd du cadmium, de sorte qu'il contient, finalement, seulement 1 équivalent de cadmium pour 4 de plomb.

CYANURES DE CHROME

Cyanure chromeux. CrCy. — On l'obtient en dissolvant du chlorure chromeux dans de l'eau privée d'air par ébullition, et traitant la liqueur, ainsi obtenue, par le cyanure de potassium. On a de cette façon un précipité blanc, insoluble dans un excès de cyanure alcalin. Son lavage doit être conduit rapidement et à l'abri de l'air, au contact duquel il s'oxyde rapidement, en se transformant en un mélange de sesquioxyde et de sesquicyanure de chrome.

Cyanure chromique. Cr^2Cy^3. — On l'obtient comme le précédent, en précipitant un sel chromique par du cyanure de potassium; si l'on ajoute peu à peu le sesquichlorure de chrome au cyanure de potassium, le précipité gris bleuâtre qui se forme est insoluble dans un excès de cyanure de potassium; si c'est au contraire

1. Rammelsberg, *Pogg.*, t. XLII, p. 114.

ce dernier corps que l'on ajoute dans un excès de sesquichlorure de chrome, chaque goutte détermine un précipité qui se redissout jusqu'à ce que, la quantité de cyanure augmentant, le précipité reste permanent; si on le chauffe doucement, il se dissout. Le précipité qui se forme dans ces conditions est blanc au début; il acquiert bientôt une teinte d'un bleu verdâtre, qui se fonce lorsqu'on sèche le précipité.

Ce composé peut être séché et porté au rouge dans un courant d'hydrogène, sans décomposition notable; il se dissout encore dans l'acide chlorhydrique sans altération, et si l'on neutralise ensuite la solution par l'ammoniaque, le sesquicyanure se précipite de nouveau. Le cyanure chromique est décomposé par la potasse à chaud en oxyde de chrome et chromicyanure de potassium.

Acide chromicyanhydrique. $H^3Cr^2Cy^6$. — Ce composé s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension du cyanure double de chrome et d'argent (chromicyanure d'argent). On évapore la liqueur dans le vide, après filtration, et l'on obtient de petits cristaux rougissant le tournesol et déplaçant l'acide carbonique de ses combinaisons (Böckmann[1]).

Chromicyanure de potassium. $K^3Cr^2Cy^6$. — Lorsqu'on traite une solution potassique d'oxyde de chrome par un courant d'acide cyanhydrique, la liqueur exposée à l'air se colore en brun rouge; on obtient par évaporation de petits cristaux jaunes ayant la forme de ceux du ferricyanure de potassium (Böckmann). On peut aussi obtenir une dissolution de chromicyanure de potassium en chauffant le sesquicyanure de chrome en présence d'une solution de cyanure de potassium. On ajoute ensuite de l'alcool à la liqueur; il se précipite d'abord du chromicyanure de potassium, puis, si l'on en met davantage, le cyanure de potassium en excès se précipite à son tour.

Le chromicyanure de potassium forme par doubles décompositions, avec les solutions métalliques, des précipités diversement colorés. Avec les sels de :

argent	le précipité est	blanc
zinc	—	blanc puis gris bleuâtre
ferreux	—	rouge-brique
cobalt	—	bleu
plomb	—	blanc puis gris bleuâtre.

Chromocyanure de potassium. — Le chromicyanure peut être réduit par l'amalgame de sodium; la dissolution, de jaune qu'elle était, devient rouge foncé; l'alcool en précipite de petits cristaux de chromocyanure (Descamps[2]). On peut aussi faire arriver de l'acétate de protoxyde de chrome, en bouillie très épaisse, dans un ballon contenant une dissolution concentrée de cyanure de potassium; l'air doit avoir été chassé, au préalable, par un courant d'acide carbonique et l'on doit refroidir le ballon, avec de la glace, pendant la préparation. Il se forme dans ces condi-

1. Böckmann, Liebig, *Chim. organ.*, t. I, p. 174.
2. Descamps, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 330.

tions un précipité vert de chromocyanure de chrome et de potassium et de petits cristaux rouges de chromocyanure de potassium.

La solution de chromocyanure de potassium donne avec les sels métalliques divers précipités :

Avec les sels de zinc, précipité rouge se décomposant rapidement en devenant blanc;

Protoxyde de fer, précipité rouge devenant rouge brique:

Manganèse, précipité rose devenant blanc;

Cobalt, précipité rose;

Plomb, précipité vert foncé;

Cuivre, précipité vert tendre;

Mercure, précipité bleu verdâtre.

CYANURES DE FER

Les cyanures de fer présentent ce phénomène remarquable d'être très instables, mal connus et de donner avec les autres cyanures des composés beaucoup plus stables que les cyanures mêmes avec lesquels ils se sont associés. Le cyanogène se combine avec le fer en deux proportions différentes, répondant à la composition des sels ferreux et ferriques FeCy et Fe^2Cy^3. Chacun de ces cyanures s'unit, le premier à 2 équivalents, et le deuxième à 3 équivalents soit d'un autre cyanure, soit même d'acide cyanhydrique. C'est une première façon d'envisager ces composés que de les regarder comme des combinaisons de cyanure ferreux ou ferrique avec un autre cyanure. Mais on peut aussi regarder ces corps comme des combinaisons d'un métal avec un radical, le ferrocyanogène ($FeCy^3$), ou, ce qui revient au même, comme des sels formés par un acide, où entre ce même radical, avec les bases. Cette seconde façon d'envisager ces corps est plus d'accord avec les données thermiques qui répondent à la formation de ces composés. Nous allons examiner, par exemple, la formation du ferrocyanure de potassium $K^2(FeCy^3)$. Si nous considérons ce corps comme formé de l'union de 2KCy avec FeCy en désignant par x la chaleur de formation, inconnue, du cyanure ferreux et par y la chaleur de combinaison de ce cyanure avec 2 équivalents de cyanure de potassium, il est facile de voir, d'après les chaleurs de formation depuis les éléments du cyanure de potassium et du ferrocyanure de potassium, que l'on a

$$x + y = +47^c,4.$$

Ce nombre considérable est la somme de deux quantités que nous ne connaissons pas; mais on peut se faire une idée de la quantité x d'après les analogies : les sels de fer sont formés avec des dégagements de chaleur voisins, mais plus faibles que ceux qui accompagnent la formation des sels de zinc. La chaleur de

formation du cyanure de zinc est + $28^{C},5$, ce qui fait que si l'on adopte 27^{C} pour la chaleur de formation du cyanure ferreux, le sel double se produit (*y*) avec un dégagement de chaleur de 20 Calories environ. C'est une quantité de chaleur bien plus forte que celle qui accompagne d'ordinaire la formation des sels doubles, et ce nombre est encore probablement trop faible; car d'après ce que l'on connaît du cyanure ferreux si instable, il est probable que sa chaleur de formation est plus faible que celle que nous avons supposée. Les données thermiques montrent donc que ces combinaisons ne sont pas analogues aux sels doubles connus. Si l'on admet au contraire la formation d'un radical ferrocyanogène (en ne nous occupant pour le moment que des ferrocyanures), ce radical donne avec l'hydrogène un acide dont la chaleur de neutralisation est très voisine de celle de l'acide chlorhydrique 13,8 au lieu de 13,7 pour la potasse. D'ailleurs les acides forts déplacent cet acide comme ils déplacent l'acide chlorhydrique de ses combinaisons.

Ce que nous avons dit jusqu'ici pour les ferrocyanures s'applique de même aux ferricyanures; par exemple la somme de la chaleur de formation du cyanure ferrique $Fe^2 + Cy^3$ et de la chaleur de combinaison de ce cyanure à trois équivalents de cyanure de potassium, cette somme est de + 76^{C}.

Or la chaleur de formation du cyanure ferrique ne doit pas dépasser 50^{C}[1] d'après les analogies; il reste donc pour la formation du sel double + 26^{C}, nombre considérable et qui montre que ces combinaisons ne rentrent pas dans la catégorie des sels doubles ordinaires où il n'y a qu'une petite quantité d'énergie mise en jeu. D'autre part, si l'on admet encore ici l'existence d'un groupement (Fe^2Cy^6) jouant le rôle de radical, ce radical s'unit à l'hydrogène en donnant un acide dont la chaleur de neutralisation est très voisine de celle de l'acide chlorhydrique (et même un peu supérieure, 14,5 au lieu de 13,7).

Il existe encore d'autres combinaisons de cyanogène et de fer que ces deux cyanures ferreux et ferrique; mais on doit plutôt les considérer comme des ferrocyanures ou des ferricyanures de fer, et nous les étudierons à ce point de vue : tels sont, par exemple, le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique) et le bleu de Turnbull (ferricyanure ferreux).

Cyanure ferreux. — Lorsqu'on précipite un sel ferreux par du cyanure de potassium, il se forme un précipité *jaune rougeâtre* soluble dans ces acides. Ce précipité est soluble dans le cyanure de potassium et il donne alors du ferrocyanure; mais on n'a pas pu le purifier (il contient toujours un peu de potasse, mais d'autant moins que le sel ferreux a été employé en plus grand excès). On doit à divers auteurs d'autres observations à ce sujet, nous allons les énumérer.

Scheele indique que l'acide cyanhydrique donne un précipité *verdâtre* de cyanure ferreux, avec une solution de carbonate de protoxyde de fer.

Berzélius donne plusieurs procédés : par l'ébullition, l'acide ferrocyanhydrique laisse déposer un précipité *blanc* de cyanure ferreux. Le ferrocyanure d'ammonium légèrement chauffé, de façon à volatiliser seulement le cyanhydrate d'ammoniaque, laisse un résidu *jaune grisâtre* de cyanure ferreux; une calcination moins ménagée

1. Ici, comme pour le cyanure ferreux, c'est une quantité de chaleur maximum qui est probablement bien supérieure au nombre réel, ce cyanure étant très peu stable.

donne d'ailleurs un carbure de fer. Du bleu de Prusse en poudre fine mise dans un tube avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré donne de petits cristaux *blancs* de cyanure ferreux qui deviennent verts à l'air.

Posselt indique la formation du cyanure ferreux dans l'action de l'acide ferrocyanhydrique sur l'oxyde de mercure. Il se forme du cyanure de mercure et du cyanure ferreux *blanc*.

Le cyanure ferreux se dissout dans la potasse en donnant du ferrocyanure de potassium et laissant déposer de l'oxyde de fer,

$$3FeCy + 2KO = K^2FeCy^3 + 2FeO.$$

Acide ferrocyanhydrique. — Cet acide a été découvert par Porret en 1814. Gay-Lussac et Liebig supposèrent qu'il contenait un radical qu'ils nommaient, l'un, cyanoferre, l'autre, ferrocyanogène; c'était une extension de cette idée, nouvelle alors, qu'un composé pouvait jouer le rôle d'un radical, comme Gay-Lussac l'avait montré pour le cyanogène.

Préparation. — Porret recommande l'emploi de ferrocyanure de baryum et d'acide sulfurique en quantités équivalentes. Ce procédé a l'inconvénient de nécessiter la préparation préalable du ferrocyanure de baryum et en outre, comme ce corps est peu soluble, on n'obtient ainsi qu'une dissolution étendue d'acide ferrocyanhydrique. Il conseille aussi l'emploi du ferrocyanure de potassium et de l'acide tartrique en présence de l'alcool; mais on ne précipite pas ainsi tout le potassium. Robiquet traite le bleu de Prusse par l'acide chlorhydrique concentré. Ce composé est détruit et il fournit du sesquioxyde de fer qui se dissout et de l'acide ferrocyanhydrique que l'on lave par décantation, puis que l'on fait cristalliser. Berzélius emploie soit du ferrocyanure de plomb, soit du ferrocyanure de cuivre dont il précipite le métal par de l'hydrogène sulfuré; il ajoute ensuite une nouvelle quantité du ferrocyanure, calculée de façon à saturer le gaz dissous; enfin il évapore la dissolution dans le vide. Mais ce produit retient un peu de potassium provenant des ferrocyanures employés, qui n'en sont jamais exempts. Voici le meilleur procédé: il a été indiqué par Posselt : on traite une dissolution concentrée et bouillie de façon à ce qu'elle ne contienne plus d'air avec une solution d'acide chlorhydrique également privée d'air par ébullition; on en met un petit excès. On mélange les deux liqueurs et on ajoute assez d'éther pour en saturer la liqueur; il se précipite alors la presque totalité (96 pour 100) de l'acide ferrocyanhydrique; on le recueille, on le lave à l'éther et on peut le faire cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Dans toutes ces opérations il faut éviter la présence de l'oxygène qui donne avec l'acide ferrocyanhydrique des composés bleus.

D'après Reimann et Carius[1], ces composés bleus ne sont autre chose que du bleu de Prusse ordinaire Fe^7Cy^9.

Bien préparé à l'abri de l'air, il est blanc; il cristallise facilement dans l'alcool ou l'éther. Suivant Porret il appartient au système cubique, au système quadratique suivant Berzélius et Robiquet.

1. *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CXIII, p. 39.

Sa composition a été déterminée par Gay-Lussac, qui l'a regardé comme un acide hydrogéné d'un radical inconnu : le cyanoferre Cfy. Berzélius le regardait au contraire comme contenant un équivalent d'eau et ayant alors pour formule FeO,3HCy.

Ferrocyanure d'ammonium. — Ce composé a pour formule $(AzH^4)^2FeCy^3+3HO$. Scheele le préparait par l'action du bleu de Prusse sur l'ammoniaque ; mais ce procédé est mauvais et, avec certains bleus de Prusse mal lavés et contenant du ferrocyanure de potassium, on n'obtient par ce procédé que le ferrocyanure de potassium qui existait dans le bleu de Prusse et pas de ferrocyanure d'ammonium (Gmelin). Berzélius indique l'action du ferrocyanure de plomb sur le carbonate d'ammoniaque ; on précipite ensuite le ferrocyanure d'ammonium par l'alcool. Suivant Bette[1], il ne se précipite pas dans ces conditions, mais il se rassemble en liquide sirupeux au fond du vase. Ce composé s'obtient plus facilement par l'action directe de l'acide ferrocyanhydrique sur l'ammoniaque. On obtient ainsi de petits cristaux jaunes appartenant au système du prisme quadratique, isomorphes du ferrocyanure de potassium. Ils présentent les faces du prisme avec celles de l'octaèdre. Les angles sont :

97°,46
136°,52

Le rapport des axes est 1,789.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La chaleur les décompose d'abord en cyanhydrate d'ammoniaque qui se volatilise et cyanure ferreux qui se décompose à son tour à une plus haute température en laissant du fer et du carbone, en partie combinés. A l'air ces cristaux bleuissent après un certain temps. Une dissolution de ferrocyanure d'ammonium traitée par du chlorure de sodium donne du ferrocyanure de sodium et une combinaison de ferrocyanure d'ammonium et de sel ammoniac ; il existe une combinaison analogue avec le bromhydrate d'ammoniaque.

Chloroferrocyanure d'ammonium $(AzH^4)^2FeCy^3+AzH^4Cl$. — On le prépare en faisant digérer du bleu de Prusse avec une solution aqueuse d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, On peut aussi faire cristalliser une dissolution de ferrocyanure d'ammonium dans laquelle on aurait ajouté du chlorhydrate d'ammoniaque. Mais, d'une façon ou de l'autre, le produit ainsi obtenu contient un peu d'oxyde de fer et présente une teinte jaunâtre. Il vaut mieux faire dissoudre à chaud une partie de ferrocyanure de potassium et une partie de sel ammoniac dans six parties d'eau ; on laisse ensuite refroidir très lentement ; au début de la cristallisation, il se dépose des cristaux de la combinaison cherchée ; ce n'est que vers la fin qu'il se dépose un peu de sel ammoniac. On les sépare le mieux possible à la main et l'on fait cristalliser de nouveau les premiers, en évaporant leur solution dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

Ces cristaux appartiennent au système rhomboédrique. Le rapport des axes

1. Bette, *Ann. Pharm.*, t. XXIII, p. 120.

est 1,0325. Le faces qu'ils présentent sont en général, outre les faces du rhomboèdre, celles d'un rhomboèdre voisin et des troncatures sur les sommets du rhomboèdre.

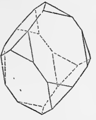


Fig. 77.

Chauffés au contact de l'air, ces cristaux décrépitent violemment et laissent de l'oxyde ferrique comme résidu. Traités par l'acide sulfurique, ils dégagent de l'acide chlorhydrique. Par l'ébullition ce corps se décompose en cyanhydrate d'ammoniaque qui s'en va, cyanure de fer qui se précipite, et chlorhydrate d'ammoniaque qui reste dans la liqueur.

Bromo-ferrocyanure d'ammonium $(AzH^4)^2FeCy^3,AzH^4Br$. — Lorsqu'on mélange des solutions de ces deux sels, il se dépose facilement par refroidissement sous forme de rhomboèdres aigus, souvent modifiés par des troncatures sur les sommets.

Ils décrépitent quand on les chauffe, et au contact de l'air la calcination les transforme en oxyde de fer. Ils se dissolvent facilement dans l'eau, mais leur dissolution s'altère à l'ébullition.

Le rapport des axes est 0,9858. Les angles sont 98°,49′, 75°,5′.

Ferrocyanure de potassium. K^2FeCy^3. — Il se forme du ferrocyanure de potassium lorsqu'on ajoute du cyanure ferreux à du cyanure de potassium. Il en est de même quand on traite un sel ferreux par du cyanure de potassium ; il se forme en ce cas d'abord du cyanure ferreux qui se dissout ensuite dans l'excès de cyanure de potassium. Quand on traite de l'oxyde ferreux par le cyanure de potassium,

$$3KCy + FeO = K^2FeCy^3 + KO,$$

ou de la potasse par du cyanure ferreux,

$$3FeCy + 2KO = K^2FeCy^3 + 2FeO,$$

on obtient encore du ferrocyanure de potassium.

Il s'en forme aussi dans l'action des bleus de Prusse sur la potasse. Le fer décompose les solutions aqueuses de cyanure de potassium en dégageant de l'hydrogène lorsqu'on opère à l'abri de l'air :

$$Fe + 3KCy + HO = K^2FeCy^3 + KO + H.$$

A la température ordinaire cette action est lente. Elle devient beaucoup plus rapide quand on fait bouillir la liqueur.

La préparation du ferrocyanure de potassium constitue une branche importante de l'industrie chimique, par suite de son emploi dans la teinture.

Propriétés physiques. — Le ferrocyanure de potassium cristallise avec trois équivalents d'eau dans le système du prisme clinorhombique. Il se présente sous forme de cristaux d'un jaune clair, présentant les faces m, g^1, a^1, e^1, o^1.

Angle ac = 89°,27' a : b : c = 0,401 : 1 : 0,395.

Angles	Observés	Calculés.
mg,	»	111°34'
mm sur h^1	136°53'	»
e^1e^1 sur p	136°19'	»
a^1m	130°53'	»
a^1e^1	131°10'	»
e^1g^1	»	111°51'
o^1a^1	»	90°55'
o^1e^1	231°30'	»
x a^1	»	149°49'
x g^1	120°34'	120°11'
x x sur a^1	»	119°38'

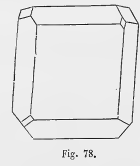


Fig. 78.

Ils sont difficiles à pulvériser, à cause de leur grande élasticité. Leur poids spécifique est de 1,83. Ils commencent à perdre leur eau vers 60°. On ne les déshydrate complètement qu'à 100°. Le corps anhydre est alors sous forme d'une poudre blanche amorphe. Il n'a pas d'action toxique sur l'économie.

Le ferrocyanure de potassium se dissout facilement dans l'eau (258^{gr} par litre à 15°); l'eau en dissout environ le double à 100°. Il est au contraire insoluble dans l'alcool et ce corps peut servir à le précipiter de ses solutions aqueuses.

Propriétés chimiques. — 1. *Action de la chaleur.* — Lorsqu'on chauffe ce corps à l'abri de l'air, il fond vers le rouge sombre et dégage d'abord un peu d'acide carbonique, d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque provenant d'une petite quantité d'eau qui n'a pas été chassée tout d'abord; les gaz qui se dégagent ensuite ne contiennent guère que de l'azote. Il reste dans la cornue du cyanure de potassium et, soit un

mélange de fer et de charbon, soit une combinaison de ces deux corps (Berzélius).

D'après M. A. Terreil (*Comptes rendus*, LXXXII, 455), ce résidu a pour composition :

Fer métallique	32,05
Fer à l'état d'oxyde magnétique	27,56
Carbone libre	27,46
Carbone combiné avec le fer	1,17
Carbone à l'état de cyanogène	0,24
Azote	0,29
Potassium	0,81
Oxygène	10,58

(Le résidu est magnétique et décompose l'eau en présence des acides en mettant de l'hydrogène en liberté.)

Lorsqu'on fait bouillir une solution de ce sel, elle se décompose lentement en dégageant de l'ammoniaque ; elle acquiert en même temps une réaction alcaline. Même à la température ordinaire, cette dissolution exposée à la lumière s'altère à la longue ; il se dépose de l'oxyde de fer et il se dégage de l'acide cyanhydrique : la liqueur a acquis aussi une réaction alcaline.

Les cristaux de ferrocyanure de potassium subissent la même décomposition sous l'influence de la lumière solaire. Dans l'obscurité, cristaux et dissolution demeurent inaltérés.

2. — Un *courant électrique* décompose une dissolution de ferrocyanure de potassium : au pôle positif, il se forme du ferricyanure de potassium ; au pôle négatif, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de la potasse.

3. *Action de l'oxygène et des corps oxydants.* — Lorsqu'on chauffe le ferrocyanure de potassium au contact de l'air, il s'oxyde vers le rouge sombre en se transformant en oxyde ferrique et en cyanate de potasse. L'ozone, l'eau oxygénée, le transforment rapidement en ferricyanure. Il se comporte avec les oxydes comme le cyanure de potassium, ce qu'il était d'ailleurs facile de prévoir, le ferrocyanure se décomposant par la chaleur en cyanure de potassium, charbon et fer. Le bioxyde de plomb[1], mis en suspension dans une dissolution de ferrocyanure de potassium, le transforme, même à froid, en ferricyanure; mais l'action est plus rapide à chaud. Le bioxyde de manganèse agit de même[2], mais plus lentement.

Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde de mercure avec une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium, il se dépose un précipité d'oxyde de fer qui contient toujours aussi un peu de bleu de Prusse. Il s'est formé en même temps de la potasse et du cyanure de mercure. En outre, si l'oxyde de mercure est employé en quantité insuffisante pour décomposer tout le ferrocyanure, on obtient de petites tables rhomboédriques, d'un jaune pâle, qui paraissent être une combinaison de ferrocya-

1. Boettger, *J. für prakt. Chem.*, LXXVI, 238.
2. Reindel, *J. für prakt. Chem.*, LXXVI, 342.

nure de potassium et de cyanure de mercure. Quelquefois on trouve aussi, dans le dépôt d'oxyde de fer, du mercure métallique.

L'acide chromique et les chromates lui font subir la même transformation. Lorsqu'on emploie le permanganate de potasse comme oxydant, il se forme, en même temps que du ferricyanure, une petite quantité d'azotate de potasse.

Lorsqu'on traite le ferrocyanure de potassium par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, on obtient un composé décrit récemment par Staedeler et Bong et dont nous nous occuperons plus loin (voir Perferricyanure de potassium).

4. *Action du soufre.* — Quand on chauffe un mélange de ferrocyanure de potassium et de soufre un peu au-dessus du point de fusion de ce corps, ils se combinent en donnant un mélange de sulfocyanate de fer et de potasse,

$$K^2FeCy^3 + 3S^2 = 2KCyS^2 + FeCyS^2.$$

Suivant la température à laquelle le mélange a été porté, on peut à la fin trouver, outre ces deux corps, soit du cyanure ferreux quand la température a été trop basse, soit du sulfure ferreux dans le cas contraire. On est averti que la température est trop élevée par le dégagement d'azote et de sulfure de carbone qui accompagne la formation du sulfure de fer dans la décomposition du sulfocyanate de fer. On trouve encore, dans la masse solide qui résulte de cette action, du mellon. Sa présence est une cause de destruction du sulfocyanate de potasse formé simultanément : il s'empare d'une portion du potassium de ce sulfocyanate.

5. *Action du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène.* — Le chlore transforme le ferrocyanure de potassium en ferricyanure, en s'emparant d'un équivalent de métal :

$$2K^2FeCy^3 + Cl = K^3Fe^2Cy^6 + KCl.$$

Cette réaction a lieu que l'on emploie le ferrocyanure à l'état solide ou à l'état de dissolution.

Lorsqu'on emploie le chlore en excès, le ferricyanure de potassium est décomposé à son tour; il se produit des matières vertes (cyanure vert de Pelouze). Même, lorsqu'on s'arrête quand la transformation du ferrocyanure en ferricyanure est totale, on a encore, dans ce cas, du cyanure vert insoluble, mais qui ne se dépose que très lentement et qu'il est difficile de séparer des cristaux de ferricyanure. C'est une des principales difficultés de la préparation du ferricyanure de potassium.

Le brome agit de même que le chlore sur le ferrocyanure ; mais la transformation s'effectue sans qu'il se forme de composés analogues aux composés chlorés qui accompagnent l'action principale dans la réaction précédente et qui proviennent de l'action simultanée du chlore sur l'eau. Aussi cette réaction a-t-elle pu servir à mesurer la chaleur de formation du ferricyanure de potassium (voir plus loin).

L'iode n'agit pas exactement de même : lorsqu'on ajoute de l'iode à une dissolution de ferrocyanure de potassium, il se forme d'abord du ferricyanure de potassium; la liqueur donne en effet un précipité avec les sels ferreux. Si l'on ajoute alors une plus grande quantité d'iode, on obtient une solution rouge foncée. Un équiva-

lent de ferrocyanure de potassium peut ainsi dissoudre environ un équivalent d'iode. Cette solution rouge foncée contient un excès d'iode libre en dissolution, en même temps que du ferrocyanure non transformé : la liqueur précipite encore en bleu par les sels ferriques. Si l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, l'iode en excès se volatilise et il reste une masse blanchâtre dont la nature est mal connue ; d'après Preuss[1], c'est un iodoferricyanure de potassium ayant pour composition $KI,K^3Fe^2Cy^6$. La solution de ce corps donne, avec les solutions des sels métalliques, divers précipités.

On obtient un précipité blanc devenant jaune avec les sels de bismuth,

blanc	zinc,
blanc	plomb,
brun foncé	cuivre,
blanc rougeâtre	argent,
blanc devenant vert	bichlorure de mercure.

Le cyanogène se dissout abondamment dans le ferrocyanure de potassium qui se colore en brun foncé ; il ne se forme pas de ferricyanure de potassium. (Gmelin, *Schw.*, XXXIV, 339.)

6. *Action de l'eau.* — L'eau décompose vers 280° le ferrocyanure de potassium en formiate de potasse, carbonate d'ammoniaque et oxyde de fer (Reynoso)[2].

7. *Action des acides. Acide sulfurique*[3]. — Lorsqu'on chauffe du ferrocyanure de potassium au contact d'un excès d'acide sulfurique concentré (9 parties de cet acide pour une de cyanure jaune), il se dégage de l'oxyde de carbone à peu près pur ; il se forme en même temps du sulfate de potasse, du sulfate d'ammoniaque et du sulfate ferreux. Au début, lorsqu'on verse l'acide sur le ferrocyanure, la masse s'échauffe et il se forme un peu d'acide cyanhydrique qui se dégage ; puis, en chauffant, l'oxyde de carbone se produit à son tour, il est sensiblement pur ; il ne contient pas de vapeurs prussiques ; il passe cependant un peu d'acide formique à la distillation. A la fin de l'expérience, lorsqu'on élève davantage la température, il passe simultanément un peu d'acide sulfureux provenant de ce qu'une portion du sulfate ferreux donne du sulfate ferrique en s'oxydant aux dépens de l'acide sulfurique qui est transformé en acide sulfureux.

La réaction principale peut s'exprimer par la formule suivante :

$$K^2FeCy^3 + 6(HO,SO^3) = 6CO + 3(AzH^4O,SO^3) + 2(KO,SO^3) + FeO,SO^3 + 3HO.$$

Suivant Dobereiner[4], le résidu blanc qui reste dans la cornue se compose de sulfate d'ammoniaque, de sulfate de potasse et de cyanure de fer. Thomson a obtenu de l'acide sulfureux et, en même temps, un gaz combustible formé de 3 volumes d'oxyde de carbone pour 1 d'hydrogène. D'après Merk[5], le liquide qui distille

1. Preuss, *Ann. Pharm.*, t. XXIX, p. 323.
2. Reynoso, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLV, p. 111.
3. Fownes, *Phil. Mag. J.*, t. XXIV, p. 21.
4. Dobereiner, *Schw.*, t. XXVIII, p. 107.
5. Merk, *Repert.*, t. LXVIII, p. 190.

contient de l'acide cyanhydrique, de l'acide sulfocyanique et de l'acide formique. Il se forme en même temps un sublimé de sulfite d'ammoniaque.

Avec l'acide sulfurique étendu d'environ son poids d'eau, on obtient de l'acide cyanhydrique (voir plus haut : *Préparation de l'acide cyanhydrique*). Lorsqu'on fait un mélange d'une dissolution de ferrocyanure de potassium et d'acide sulfurique, il devient trouble vers 40°, dépose une poudre verte vers 60° et dégage de l'acide cyanhydrique vers 100°.

L'acide sulfurique étendu agit sur le ferrocyanure de potassium en le décomposant en acide ferrocyanhydrique; il se forme simultanément du sulfate de potasse. On s'en aperçoit au dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction et à ce fait que si l'on ajoute de l'éther à la solution, il se dépose de l'acide ferrocyanhydrique. L'acide chlorhydrique agit de même.

A froid, l'acide sulfurique en excès dissout le ferrocyanure de potassium avec élévation de température; la dissolution, abandonnée à l'air humide, laisse déposer de petites aiguilles qui sont une combinaison de 1 équivalent de ferrocyanure de potassium avec plusieurs équivalents d'acide sulfurique.

L'acide iodique transforme le ferrocyanure de potassium en ferricyanure en donnant en même temps de l'iodate de potasse et de l'iode. L'acide chlorique agit de même, mais avec l'aide de la chaleur. Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique se comporte d'une façon analogue.

L'acide azotique décompose le ferrocyanure de potassium de plusieurs façons, suivant sa concentration et la quantité que l'on en emploie. Avec la moitié de son poids de ferrocyanure, l'acide nitrique concentré donne un dégagement de cyanogène, d'azote, de bioxyde d'azote et d'acide carbonique; il se forme en même temps de l'azotate de potasse et de fer. Avec un acide moins concentré, le dégagement de gaz est très faible et le ferrocyanure de potassium se dissout en donnant une solution brune, couleur de café; si l'on neutralise ensuite la liqueur et que l'on filtre, le liquide qui passe est jaune verdâtre et donne avec les sels ferriques le précipité bleu qui indique la présence des ferrocyanures. Lorsqu'on chauffe le ferrocyanure de potassium avec de l'acide azotique ordinaire, ou avec de l'eau régale, on obtient encore un liquide brun qui laisse déposer après quelque temps de l'azotate de potasse et un peu de bleu de Prusse. Si l'on évapore doucement cette liqueur, il se dépose une masse noire contenant encore de l'azotate de potasse. Elle n'est pas altérée par l'acide azotique; la nature de sa composition n'est pas connue; elle doit contenir surtout des nitroferricyanures : elle possède en effet la propriété de se colorer en pourpre sous l'influence des sulfures alcalins.

Le ferrocyanure de potassium, traité par de l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses, se transforme en ferricyanure[1].

7. *Action des sels.* — Quand on fait bouillir une partie de ferrocyanure de potassium avec deux parties de sulfate de mercure et huit parties d'eau[2], il se forme du cyanure de mercure et du sulfate de potasse; en même temps, il se dépose une petite quantité d'un précipité blanc (?). Avec 7 équivalents de sulfate de

1. Guinon, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXV, p. 144.
2. Desfosses, *J. Chim. méd.*, t. VI, p. 261.

mercure pour 2 de ferrocyanure de potassium, tout ce sel est décomposé et l'on obtient à la fois du cyanure de mercure et du mercure métallique, du sulfate ferrique et du sulfate de potasse,

$$2K^2FeCy^3 + 7HgO,SO^3 = 6HgCy + Hg + 4KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3.$$

Avec l'azotate et le chlorure mercurique[1], on obtient du cyanure double de potassium et de mercure (probablement parce que, dans l'expérience, on avait employé un excès de ferrocyanure).

Quand on chauffe une solution de ferrocyanure de potassium, additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer, il se forme du ferricyanure de potassium. La même solution, chauffée avec du chlorhydrate d'ammoniaque, donne du cyanhydrate d'ammoniaque tandis qu'il se forme du chlorure de fer et de potassium.

Avec les sels métalliques proprement dits, le ferrocyanure de potassium donne des précipités diversement colorés qui retiennent toujours des quantités notables de ferrocyanure de potassium.

Le précipité avec :

Les sels de :	Alumine	est	blanc[2].
	Antimoine	—	blanc.
	Argent	—	blanc.
	Bismuth	—	blanc, insoluble dans HCl.
	Cadmium	—	blanc, soluble dans HCl
	Cobalt	—	vert jaunâtre[3], insoluble dans HCl.
	Cuivre	—	brun rouge, —
	Étain	—	blanc gélatineux.
	Ferreux	—	blanc devenant bleu, insoluble dans HCl.
	Ferriques	—	bleu foncé, insoluble dans HCl.
	Magnésium	—	blanc[4].
	Manganèse	—	blanc soluble dans HCl.
	Mercureux	—	blanc gélatineux.
	Mercurique	—	blanc devenant bleu.
	Molybdène	—	brun.
	Nickel	—	blanc, un peu verdâtre, insoluble dans HCl.
	Plomb	—	blanc
	Uraneux	—	brun clair.
	Uraniques	—	brun rouge.
	Zinc	—	blanc gélatineux, insoluble dans HCl.

Les sels de chrome ne donnent pas de précipités; les sels d'or non plus, mais leur solution devient vert-émeraude.

Ces précipités se forment surtout en liqueurs très légèrement acides.

Données thermiques. — M. Berthelot a déterminé la chaleur de formation du

1. Duflos, *Schw.*, t. LXV, p. 112.
2. Il ne se forme pas immédiatement.
3. Il devient gris au bout de quelque temps.
4. Ce précipité ne se forme qu'en solutions concentrées.

ferrocyanure de potassium en traitant un mélange de potasse et d'oxyde de fer précipité par de l'acide cyanhydrique. La réaction :

$$3HCy \text{ diss.} + 2KO \text{ diss.} + FeO \text{ précip.} = K^2FeCy \text{ diss.}^3 + 3HO \text{ dégagé} + 39^C,3.$$

Ceci permet de calculer la chaleur de formation de ce corps depuis les éléments ; on a :

$$Fe + K^2 + Cy^3 \text{ gaz.} = FeK^2Cy^3 \text{ dissous} \qquad + 177^C,6.$$

La chaleur de dissolution de ce sel anhydre étant de — $6^C,0$, on a :

$$Fe + K^2 + Cy^3 \text{ gaz.} = FeK^2Cy^3 \text{ solide} \qquad + 183^C,6.$$

La chaleur de dissolution du sel $K^2FeCy^3,3HO$ étant de — $8^C,5$, on a :

$$K^2FeCy^3 \text{ solide} + 3HO \text{ solide} = K^2FeCy^3 \text{ solide} \qquad + 0^C,4.$$

FABRICATION DU FERROCYANURE DE POTASSIUM[1]

On a proposé divers procédés destinés à produire industriellement du ferrocyanure de potassium. Le plus universellement employé est encore le procédé primitif légèrement modifié dans ses parties accessoires. Il consiste à fabriquer du cyanure de potassium au moyen du carbonate de potasse et de matières animales. Le cyanure de potassium, ensuite dissous et mis en présence du fer, se transforme en ferrocyanure de potassium ; la liqueur donne ensuite par évaporation du cyanure jaune que l'on purifie par une nouvelle cristallisation et un résidu utilisé plus ou moins complètement. Nous étudierons donc successivement dans cette fabrication les matières premières employées, l'installation qu'elles nécessitent, la fabrication du cyanure, l'évaporation et la cristallisation, les résidus, le rendement.

I. MATIÈRES PREMIÈRES.

Ces matières premières sont au nombre de trois : les matières animales, la potasse (carbonate de potasse), le fer.

1° MATIÈRES ANIMALES.

Les matières animales que l'on emploie sont de plusieurs sortes ; elles peuvent se ranger en diverses catégories : cornes, poils, chiffons, cuirs, tendons, charbon animal. Laissons pour le moment ce dernier produit de côté, bien qu'il soit le plus

1. *Traité de Chimie industrielle*, Knapp.

fréquemment employé; mais comme il se prépare avec les matières animales précédentes, nous nous occuperons d'abord de celles-ci.

A. *Matières animales employées telles quelles.*

Cornes. — On range dans cette catégorie non seulement les cornes trop défectueuses pour pouvoir être utilisées dans la fabrication des objets en corne, mais encore les déchets des fabriques où l'on travaille la corne, les ongles et les sabots des animaux de boucherie et des animaux morts.

Poils et chiffons. — C'est une classe assez importante : elle comprend les poils des animaux domestiques que l'on ne peut employer pour une raison quelconque à leur emploi habituel (confection des matelas, des tissus, des brosses, des balais, des pinceaux), la laine de mauvaise qualité, la bourre tontisse provenant du tondage des draps. Mais ce sont surtout les débris d'étoffes de laine qui forment la plus grande partie de ces matières, bien que leur proportion ait diminué, depuis que l'on peut carder et tisser à nouveau les étoffes de laine.

Cuir. — On n'emploie guère que le cuir rouge, soit sous forme de rognures de cuir neuf provenant des ateliers de sellerie et de cordonnerie ou de planures de cuir produites dans le travail qu'on exécute sur les peaux tannées, soit sous forme de *savates*, comprenant le vieux cuir, composé surtout de vieilles chaussures.

Tendons. — On emploie sous ce nom divers résidus des abattoirs. On ne se sert plus maintenant du sang qui, dans le procédé de Dippel, jouait le principal rôle.

A côté de ces matières, il en est d'autres que l'on emploie également, comme le suint des laines, mais en petites quantités.

Ce qui est intéressant à consulter dans ces matières, c'est : 1° leur richesse en azote, 2° le poids de cendres qu'elles laissent, 3° leur richesse en soufre. Tandis que la présence d'une grande quantité d'azote est une condition avantageuse, la présence des cendres et du soufre est nuisible et vient diminuer le rendement.

1° *Richesse en azote.* — Les matières animales que l'on emploie contiennent environ 6 ou 7 équivalents de carbone pour 1 d'azote, tandis que le cyanogène que l'on veut obtenir ne contient que 2 équivalents de carbone pour 1 d'azote. Le carbone est donc en excès dans ces matières, et ce qui est intéressant à connaître c'est la quantité d'azote qu'elles contiennent. Cette teneur en azote varie non seulement avec la nature même de la matière employée, mais encore avec les préparations qu'elle a subies. Le cuir par exemple, avant d'être tanné, contient 18 pour 100 d'azote environ. Par le tannage son poids augmente de plus des deux tiers du poids primitif, sa richesse en azote diminue et tombe à 12,5 pour 100. Ce nombre est encore diminué dans les savates à cause des clous, des corps gras, du cirage, de la terre, de l'eau; aussi les savates contiennent à peu près 6 pour 100 d'azote seulement.

Voici un tableau où sont inscrites les richesses en azote d'un certain nombre de matières animales usitées dans cette fabrication, d'après divers auteurs.

MATIÈRES	RAPPORT DE L'AZOTE A LA MATIÈRE ANIMALE en centièmes, d'après :		
	PAYEN ET BOUSSINGAULT	WOLLNER	KARMRODT
Corne desséchée	14,4	10,5	15 à 17
Sang de bœuf	—	15 à 16	15 à 17
Chiffons... bons	16,0	10,0	16,0
Chiffons... mauvais	—	—	10,0
Bourre tontisse	—	—	16 à 17
Bourre de bêtes à cornes	—	—	15 à 17
Savates	9,3	6,7	6 à 7
Raclures de cuir	—	—	4,5 à 5

2° *Poids de cendres.* — Les cendres proviennent de la terre, du sable et des parties minérales contenues véritablement dans les matières employées. L'acide phosphorique et l'acide silicique sont particulièrement nuisibles dans la fabrication du cyanure de potassium. Aussi il n'y a pas qu'à tenir compte du poids des cendres, mais encore de leur nature. Voici des nombres empruntés à Karmrodt sur la proportion et la composition des cendres fournies par diverses matières :

MATIÈRES		CENDRES pour 100 parties DE MATIÈRES	COMPOSITION DES CENDRES pour 100 parties de cendres		
			SELS ALCALINS solubles	TERRE ET ACIDE phosphorique	SILICE
Cornes..	Sabots de mouton	3,71	13,94	43,30	42,76
Cornes..	Pointes de cornes	1,00	20,07	52,68	27,25
Cornes..	Déchets fabr. de peignes	0,88	35,50	39,60	24,90
Chiffons.	triés	9,57	18,85	41,45	39,70
Chiffons.	tout-venants	10,73	19,00	41,50	39,50
Poils....	Soies de porcs	5,76	12,10	34,80	53,10
Poils....	Bourres de veaux	7,02	26,35	58,35	15,30
Cuir.....	Raclures de peaux	6,44	27,60	56,35	16,05

3° *Soufre.* — La teneur des matières organiques employées en soufre est une donnée importante. Il se forme en effet toujours, en même temps que du cyanure de potassium, du sulfocyanate de potasse. Le soufre ne paraît pas provenir du sulfate de potasse contenu dans la potasse employée ; car on obtient encore du sulfocyanate avec de la potasse exempte de composés sulfurés et sensiblement en même quantité qu'avec la potasse impure. Le sulfocyanate de potasse constitue une perte importante dans la fabrication du cyanure de potassium.

Voici, d'après M. de Bibra, la teneur en soufre des diverses matières que l'on a

coutume d'employer. Ces analyses ont porté sur des matières pures. Dans la pratique, la teneur en soufre est plus faible, à cause des impuretés.

MATIÈRES	SOUFRE EN CENTIÈMES
Corne de bœuf	De 3,00 à 3,08
Sabots de mouton	1,12 à 1,28
Sabots de bœuf	1,37 à 1,51
Crin de cheval	3,30 à 4,01
Laine de mouton	0,81 à 0,92

B. *Charbon animal.*

Les matières animales dont nous venons de parler, lorsqu'on les chauffe avec de la potasse, commencent par dégager beaucoup d'ammoniaque, sans qu'il se forme de cyanure de potassium; les 4/5 de l'azote s'en vont ainsi. Ce n'est qu'après ce premier dégagement que l'on peut élever la température suffisamment pour produire le cyanure; aussi fait-on souvent deux opérations distinctes : dans la première, on calcine modérément les matières animales; il se dégage des produits ammoniacaux que l'on condense et il reste un charbon noir contenant encore de l'azote et que l'on nomme charbon animal; dans la deuxième opération, on chauffe fortement ce charbon animal avec de la potasse. L'azote qui reste est alors transformé en cyanure presque complètement, de sorte que le rendement est à peu près le même, soit que l'on se serve directement des matières animales elles-mêmes, ou du produit de leur calcination. C'est cette dernière méthode qui est le plus fréquemment suivie.

Le charbon animal a une composition qui varie avec la température à laquelle il a été préparé. Chauffé très fort au rouge blanc, il ne contient plus que 1,5 ou 2 pour 100 d'azote; son poids n'est plus, en outre, qu'une faible portion du poids initial des matières employées à le préparer. Dans la pratique on chauffe de façon à obtenir un charbon qui pèse entre 30 et 40 pour 100 du poids initial. Dans ce cas le charbon animal contient 4 à 5 pour 100 d'azote. Il résulte d'expériences de Fleck comprenant six mois d'exploitation que 32 093 kilogrammes de matières animales ont donné :

9783 kil.	ou	30,4	pour 100	de charbon animal,
1240	—	3,9	—	carbonate d'ammoniaque brut,
387,5	—	1,2	—	ammoniaque impure,
5105	—	15,9	—	ammoniaque plus pure.

Les matières animales employées comprennent :

16550	kil. de	planures de corne.
3905	—	sabots.
6510	—	savates et vieux cuirs.
775	—	chiffons de laine.
4357	—	tendons.

2° POTASSE.

La potasse que l'on emploie est généralement la potasse ordinaire que l'on trouve dans le commerce (carbonate de potasse) ; on l'emploie rarement seule, mais mélangée le plus souvent avec de la potasse ayant déjà servi dans la même fabrication et que l'on désigne sous le nom de potasse bleue. Nous en reparlerons plus loin.

La potasse du commerce contient du carbonate de potasse, souvent 50 pour 100 seulement, puis divers sels tels que le chlorure de potassium, le sulfate ou le silicate de potasse. Elle contient souvent aussi des sels de soude. Quand la proportion des sels de soude est trop forte, comme dans le cas de la potasse provenant des mélasses de sucre de betteraves, on doit la rejeter ; car au point de vue de la formation d'un cyanure, la potasse et la soude ont des actions très différentes. La soude ne donne qu'une quantité de cyanure très faible, en comparaison de celle que donne la potasse. Le silicate de potasse et les matières terreuses qui se trouvent comme impuretés dans la potasse sont aussi très nuisibles. Le sulfate de potasse se trouve transformé en sulfure qui agit énergiquement sur les chaudières en fonte et les détruit rapidement. Le chlorure de potassium n'a pas d'action nuisible. Lorsque la potasse que l'on a n'est pas assez pure, surtout quand l'impureté est du sulfate de potasse, on a tout intérêt à la purifier.

Lorsque la potasse a été chauffée avec des matières animales et que l'on a retiré de la masse le cyanure de potassium produit, il reste encore une certaine quantité de potasse, qui n'a pas été transformée en cyanure ; elle contient encore du carbonate de potasse, mais toutes les impuretés du carbonate primitif sont accumulées dans ce résidu. Aussi est-il nécessaire de le soumettre de temps en temps à une épuration.

3° FER.

Le fer nécessaire pour transformer le cyanure en ferrocyanure est employé sous forme de planures, de clous, de rognures de fer-blanc, ou à l'état d'oxyde des battitures. Le fer s'ajoute, soit dans la dissolution du cyanure de potassium, soit au mélange même de matières animales et de potasse, avant la calcination ; mais dans ce cas encore, il n'agit qu'au moment où l'on traite la masse par l'eau.

II. FOURS ET CHAUDIÈRES.

On emploie diverses dispositions ; le mélange est tantôt directement chauffé par la flamme et les gaz chauds, tantôt il n'est chauffé qu'à travers une chaudière en fonte.

L'appareil suivant est le plus ancien : Le four a une partie à peu près sphérique et il contient un creuset ayant la forme générale d'une sphère, mais muni d'un large goulot, et à la partie diamétralement opposée, d'un tourillon. Ce creuset est en fonte ; il a toujours au moins 4 centimètres d'épaisseur et à peu près 1 mètre de dimension dans tous les sens. On le charge en général avec 75 kilog. de matière. Les gaz de la combustion entourent complètement le creuset, puis sortent sous un

récipient où l'on met des dissolutions à évaporer, pour éviter la perte de chaleur. Il est bon de temps en temps de retourner le creuset sur lui-même, car c'est toujours la partie inférieure qui s'use le plus : au dehors par la flamme, au dedans par le sulfure de potassium. Le creuset repose d'une part sur son tourillon et de l'autre sur le bord du goulot. Cette extrémité est placée devant une porte par laquelle on charge le creuset et par laquelle on peut retirer la matière, quand elle a été chauffée suffisamment.



Fig. 79.

Dans les usines d'Allemagne, on emploie surtout des fours à réverbère dans lesquels la flamme chauffe directement la matière ; quelquefois même, la flamme chauffe d'abord la coupelle en fonte qui la contient directement, puis vient lécher ensuite la surface du mélange ; mais cette modification qui économise du combustible, présente cet inconvénient que les coupelles de fonte s'usent plus vite et que les cendres du foyer, entraînées par la flamme, donnent un produit moins pur.

La coupelle en fonte généralement employée a 2 mètres de long sur 1 de large; son épaisseur est de 10 centimètres environ. On la charge avec 200 ou même 500 kilogrammes de matière. L'introduction du mélange ainsi que l'extraction se font par une porte latérale. C'est, en résumé, un four à coupelle ordinaire, avec cette particularité que le foyer est profond de façon à avoir une flamme réductrice plutôt qu'oxydante. Dans le début, on s'est beaucoup préoccupé de cette question de flamme oxydante ou réductrice. On craignait que le cyanure ne se transformât en cyanate au contact de l'oxygène en excès. En réalité, ceci n'est pas à craindre; même avec une flamme oxydante la matière se trouve préservée par le continuel dégagement de gaz ammoniacaux qu'elle émet; on a vérifié du reste que, toutes conditions égales d'ailleurs, le rendement était le même avec une flamme oxydante ou réductrice.

On a aussi obtenu de bons résultats en chauffant les coupelles au moyen de générateurs à gaz.

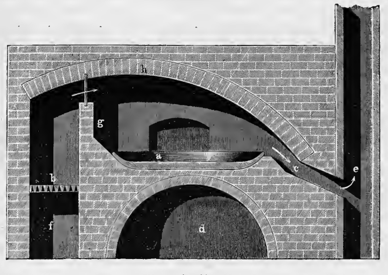


Fig. 80.

On a adopté en Angleterre une disposition différente, qui permet une agitation facile et une économie dans la main-d'œuvre, mais qui présente certaines difficultés dans le déchargement de la matière. On emploie des chaudières en fonte, verticales et légèrement rétrécies à leur partie supérieure. Elles sont fermées par des couvercles ayant une ouverture au centre et pouvant se séparer en deux, de façon à permettre d'introduire un agitateur dans la chaudière. On dispose en général une vingtaine de ces chaudières les unes à côté des autres, et on communique un mouvement de rotation aux agitateurs au moyen de roues d'angles.

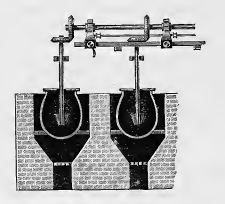


Fig. 81.

III. FABRICATION.

La fabrication comporte plusieurs opérations : 1° la préparation du mélange et sa calcination ; 2° le lessivage de la masse obtenue ; 3° l'utilisation des résidus qui accompagnent le produit principal.

1° *Calcination.*

Les matières animales que l'on emploie doivent être triées le mieux possible, débarrassées de terre et de sable, desséchées le plus complètement possible et amenées dans un état de division suffisant. Ceci n'est pas toujours facile, principalement avec les savates et les chiffons. Pour la corne, lorsqu'on la traite par la vapeur d'eau surchauffée à une température voisine de sa décomposition, elle devient friable et se laisse bien pulvériser. Le charbon animal est facile à concasser.

Le plus souvent on ne fait pas à l'avance le mélange de potasse et de matières azotées. On fait fondre d'abord la potasse. Les proportions relatives de ces deux matières varient notablement d'une fabrique à l'autre. En général, pour 100 parties de potasse on met de 120 à 140 parties de matières animales ; on peut mettre jusqu'à 170 parties de charbon animal. Dans certaines usines anglaises, on met jusqu'à 600 parties de matières animales ; d'après Höfflmayer et Prückner, on doit mettre 330 parties de sang, ou 300 de corne, ou 200 de cuir pour 100 de potasse. D'après Gentèle, on doit opérer à peu près à poids égaux, et en tous cas ne pas dépasser 125 de charbon animal pour 100 de potasse. Ces nombres sont assez différents, mais ils s'expliquent par les raisons suivantes : la condition importante dans cette fabrication est que la température soit au rouge blanc pour que les sels de potasse soient facilement réduits et que le mélange soit bien fluide. L'introduction de la matière animale dans la potasse en fusion abaisse la température et rend la masse moins liquide, et cela d'autant plus qu'on en introduit davantage. On pourra donc introduire des quantités de matières animales d'autant plus considérables que l'on disposera de températures plus élevées. La nature de la potasse, celle des matières animales, influent aussi sur la fusibilité de la matière. Une potasse contenant du chlorure est plus facilement fusible qu'une autre en contenant moins.

Les poils et le cuir donnent en outre une matière pâteuse, les tendons une matière très fluide, les cornes et les chiffons une matière d'une fluidité intermédiaire.

La plupart du temps, on ajoute le fer au mélange avant de le chauffer ; on met 17 pour 100 environ de fer dans la potasse ou de 6 à 7 pour 100 de fer dans les matières animales.

On opère en général ainsi : On commence par chauffer fortement la coupelle avant d'y rien mettre, et quand elle est rouge, on en chasse les cendres et on y introduit la potasse ; on chauffe alors jusqu'à ce qu'elle soit fondue. Cela fait, on introduit la matière animale par pelletées, en remuant constamment avec le ringard. Cette opération est souvent violente au début ; elle dégage beaucoup de gaz. Pour

éviter que la matière ne déborde, on ajoute au commencement plusieurs pelletées à la fois, ce qui refroidit la masse et la rend pâteuse. Quand on a introduit ainsi environ la moitié des matières animales, il est bon de s'arrêter pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure en chauffant constamment, de façon à bien rétablir la fluidité du mélange. On ajoute ensuite le reste par petites portions, puis on chauffe un quart d'heure ou une demi-heure au plus quand tout a été mis ; on coule ensuite la matière en petits pains ; le poids des pains ainsi obtenus n'est en général que très peu supérieur au poids de la potasse employée. Il y a toujours une certaine perte par volatilisation; aussi l'on ferme le carneau de la cheminée pendant chaque chargement et la porte de charge pendant chaque ringalage. Chaque fois que l'on introduit le ringard dans le mélange, on doit le sécher en le passant à travers une flamme, parce qu'on l'a retiré couvert d'une couche de potasse qui s'est hydratée pendant son séjour à l'air, de sorte que lorsqu'on le plonge ensuite dans la potasse, il se fait une sorte d'explosion avec projection, et par suite perte d'une certaine quantité de matière. On a adopté quelquefois une disposition permettant de laisser le ringard constamment dans le four, mais alors une partie doit sortir à travers un trou ménagé dans la porte du foyer, ce qui amène un refroidissement notable des gaz de la combustion.

La durée de chaque opération est d'environ quatre heures ; on peut couler dans un grand four 1500 kilogrammes et dans un petit four de 600 à 700 kilogrammes par vingt-quatre heures.

Ce qui précède s'applique aux coupelles. La marche de l'opération est la même avec les cornues, mais on n'emploie guère alors que 75 kilogrammes de mélange; la durée de l'opération est la même; elle exige environ une corde ($5^{m.c.}$, 38) de bois de sapin pour 24 coulées.

L'intérieur des fours où se font ces opérations est vite attaqué par la potasse qui se volatilise.

Les cornues ou les coupelles en fonte s'usent très rapidement, surtout quand on ne met pas de fer dans le mélange; dans ce cas et dans les meilleures conditions, on n'a pu aller au delà de 100 coulées.

D'après Fleck, voici des nombres qui montrent l'usure des coupelles :

NUMÉROS des COUPELLES	NOMBRE de COULÉES	PERTE DE POIDS	
		TOTALE	PAR COULÉE
1	279	335^k	$1^k,20$
2	343	240^k	$0^k,70$
3	405	233^k	$0^k,57$

On alla une fois jusqu'à faire 700 coulées dans une coupelle de fonte qui pesait au début 1500 kilogrammes. Quand elle fut hors de service, elle ne pesait plus que 250 kilogrammes; elle avait perdu environ $1^k,7$ par coulée.

Brunnquell a modifié cette façon d'opérer afin d'obtenir un plus long contact avec la potasse des vapeurs ammoniacales qui se dégagent. Pour cela, il disposait l'une au-dessus de l'autre deux cornues. La cornue inférieure était remplie du mélange

ordinaire, la cornue supérieure l'était avec un mélange de charbon animal et de potasse. Cette dernière cornue étant portée au rouge, on chauffait la première, et les vapeurs ammoniacales qui s'en dégageaient passaient dans la seconde et y formaient du cyanure de potassium. Brunnquell s'est aussi servi d'une autre disposition, plus commode, dans laquelle un cylindre de fonte soutenu verticalement par des chaînes dans un four à cuve, pouvait être plus ou moins descendu à travers la grille, de façon à n'être chauffé que dans sa partie supérieure ou bien à l'être complètement. On le chargait en l'emplissant d'abord avec le mélange ordinaire, puis on jetait dessus un mélange de charbon animal et de potasse. Cette partie étant d'abord portée seule au rouge blanc, on élevait le cylindre, qui se trouvait alors chauffé dans toute sa hauteur. Le mélange situé à la partie inférieure dégageait alors de l'ammoniaque qui réagissait sur la partie supérieure. C'est en somme la même disposition que la précédente. Ce procédé, malgré certains avantages, se prête peu à une application industrielle.

2° *Lessivage, cristallisation, raffinage.*

La masse provenant de l'opération précédente est dure, poreuse, d'un vert noirâtre; à l'air humide elle émet des vapeurs d'ammoniaque et d'acide prussique; elle contient surtout du carbonate de potasse, du cyanure et du sulfocyanate de potasse. Voici, à titre de renseignement, l'analyse de la masse obtenue avec 100 parties de potasse, 10 parties de fer et 100 de matières animales (40 de chiffons, 30 de tendons, 30 de cuir).

Cyanure de potassium.	8,20
Sulfocyanate de potasse.	5,35
Cyanate de potasse.	2,46
Carbonates de potasse et de soude.	57,56
Sulfate de potasse.	2,82
Silice.	3,10
Résidu insoluble.	18,11
	95,58

Cette masse, une fois refroidie, est reprise par l'eau chaude, et le cyanure de potassium se transforme, en présence du fer, en prussiate jaune qui se dissout ainsi que le sulfocyanate, le cyanate, les carbonates et le sulfate de potasse. La transformation du cyanure en ferrocyanure, rapide au début, ne tarde pas à se ralentir et il est nécessaire de maintenir les deux corps quelque temps en contact pour que la réaction s'achève. Pour faire le *lessivage*, on réduit les pains en morceaux de la grosseur du poing et on les fait dissoudre dans de l'eau provenant du lavage des résidus qui ne se sont pas dissous dans les opérations précédentes. La dissolution se fait dans des chaudières de tôle ou de fonte et vers 60° ou 80°, quelquefois à 100°; mais il est préférable de ne pas atteindre cette température. Lorsque tous les gros morceaux sont dissous et que l'aréomètre marque de 20 à 24° Baumé, on laisse reposer la solution, puis on la décante et on épuise le résidu à deux reprises avec de l'eau qui sert ensuite à dissoudre une nouvelle quantité de pains.

La première dissolution ainsi obtenue se nomme lessive de sang, parce qu'autrefois le sang était la matière organique employée dans la fabrication du cyanure. Cette liqueur est vert foncé ; elle contient une combinaison de sulfure de fer et de sulfure de potassium. On la concentre au moyen de la chaleur perdue des fours à calcination, et pendant ce temps il se dégage constamment de l'ammoniaque. Lorsque la liqueur marque 32° à l'aréomètre Baumé, on la transvase dans des cristallisoirs formés de grandes cuves en bois d'où le prussiate se dépose par refroidissement, presque en totalité; c'est le prussiate brut. L'eau mère est de nouveau concentrée à 40° B. et, par refroidissement, elle laisse déposer une nouvelle quantité de cyanure jaune : on l'appelle sel gras. La liqueur ne contient plus alors qu'une quantité tout à fait insignifiante de ferrocyanure. Déjà l'eau mère des cristaux déposés à 32° B. ne contenait plus que 6gr de ferrocyanure par litre. Le cyanure jaune est, en effet, très peu soluble en présence des solutions de carbonate de potasse.

Gentèle a évité ces deux cristallisations successives en concentrant de suite la liqueur davantage. A partir de 35° B., même à chaud, il se dépose des cristaux de cyanure que l'on enlève de temps en temps ; la concentration est poussée jusqu'à 50° B. Le reste du prussiate se dépose alors par refroidissement. Ce sel est un peu moins pur que le sel brut; il contient surtout plus de sulfate de potasse.

Le sel gras obtenu dans la deuxième cristallisation doit être de nouveau soumis à la cristallisation. On le dissout pour cela dans de l'eau et on concentre la dissolution jusqu'à ce qu'elle marque 30° B. On obtient par refroidissement un sel analogue au sel brut et que l'on traite en même temps que lui, dans les raffinages suivants. L'eau mère, provenant de la cristallisation du sel gras, est concentrée de nouveau, jusqu'à 40° B. ; elle abandonne, par refroidissement, des aiguilles nacrées qui constituent un sel double de chlorure et de cyanure de potassium. On utilise ces cristaux dans les fabriques d'alun.

Pour purifier le sel brut, qu'il provienne de la première cristallisation, de la lessive de sang ou d'un premier raffinage du sel gras, on dissout ce sel à chaud, de façon que la liqueur marque 32° B. Il est nécessaire de se débarrasser d'un résidu bleu noirâtre, insoluble, soit par le repos et la décantation, soit par le filtrage. La liqueur clarifiée est ensuite abandonnée dans des cuves entourées de corps mauvais conducteurs, de façon que le refroidissement soit très lent, afin d'avoir de gros cristaux. La transparence, la grosseur et la forme régulière des cristaux sont en effet plus recherchés dans le commerce que leur pureté. On retire l'eau mère après huit jours environ ; les cristaux n'étant pas encore assez gros, on introduit de nouveau de la dissolution chaude à 32° B, qu'on laisse refroidir; on fait cela jusqu'à ce que les cristaux ainsi nourris dans chaque opération aient atteint une dimension de 10 à 12 centimètres. On les retire alors et on les lave à l'eau pure.

Lorsque les lessives ont servi huit à dix fois à dissoudre et à nourrir des cristaux, on ne les emploie plus que pour dissoudre le sel gras et l'amener à l'état de sel brut. On a l'habitude de faire cristalliser le prussiate jaune en plongeant dans les cuves des fils auxquels on a attaché un cristal, de façon à ce que les cristaux qui se forment s'attachent à la ficelle. On les retire quand les grappes ainsi obtenues pèsent une dizaine de kilogrammes.

Quelquefois, on lave les cristaux avec une solution alcaline de cuir tanné, afin de

les foncer en couleur, certains commerçants préférant les cristaux qui présentent cette coloration.

3° *Résidus.*

Les résidus sont le noir, la potasse bleue et le sel double de chlorure et de cyanure de potassium qui se dépose des eaux mères les plus impures.

Noir. — C'est ainsi que l'on désigne, comme nous l'avons dit, le résidu insoluble que l'on obtient en dissolvant dans l'eau le salin employé.

La proportion de noir que l'on obtient par rapport au salin est éminemment variable avec les matières premières employées ; elle varie de 14 à 35 pour 100. La composition de ce noir est elle-même très variable ; on estime que le noir provient en majeure partie des résidus apportés par les corps étrangers, les matières animales ne donnant qu'un résidu au plus égal au tiers du résidu total et le plus souvent beaucoup moindre. Nous allons donner ici quelques tableaux dressés par divers fabricants et qui peuvent donner une idée de la proportion et de la composition du noir.

Rapport du noir au salin (Hoffmann).

COMPOSITION DU MÉLANGE			TEMPÉRATURE de la	RAPPORT en centièmes du rendu insoluble au salin
ALCALI	MATIÈRES ANIMALES	FER	CALCINATION	
80 de potasse bleue.	95 chiffons.	—	Modérée.	30,1
80 —	95 —	7,5	Id.	35,0
80 —	96 cornes.	—	Élevée.	34,0
50 de potasse pure.	50 chiffons.	12,5	Très élevée.	33,2
50 —	50 —	20	Id.	31,2
50 —	95 —	5	Modérée.	19,5
50 —	95 —	7,5	Id.	24,8
50 —	95 —	—	Id.	16,0
50 —	95 —	—	Id.	16,3
50 —	95 —	—	Élevée.	20,5
50 —	125 —	—	Modérée.	17,0
80 —	96 raclures de cuir.	—	Très élevée.	18,3
80 —	60 cornes.	—	Élevée.	14,2

On peut remarquer qu'en ne tenant pas compte des expériences où l'on a mis du fer, ce qui augmente notablement le résidu, la proportion de noir obtenu avec la potasse pure est environ les deux tiers de celle que l'on obtient avec la potasse bleue.

Composition du noir (Hoffmann).

MÉLANGES EMPLOYÉS		EN CENTIÈMES		
POTASSE	MATIÈRES ANIMALES	CHARBON	SILICE	POTASSE
Bleue....	Corne......................	11,5	28,3	16,6
Id......	Corne et chiffons bruts........	—	29,8	20,2
Brute....	Cornes, chiffons, battitures de fer.	—	20,8	17,3
Purifiée..	Chiffons....................	24,7	22,3	11,6
Id.....	Id......................	32,9	24,3	11,0
Id.....	Cornes......................	23,1	14,3	4,3
Id.....	Raclures de cuir............	39,3	15,0	8,7
Id.. ..	Cornes, savates sans sable.....	—	13,8	5,6
Id......	Id......................	—	15,8	3,5

Analyse complète d'un noir (Karmrodt).

SUBSTANCES	QUANTITÉ DE CES SUBSTANCES lorsque la matière animale employée est :		
	CORNE	CHIFFONS	CUIR
Charbon............................	6,10	4,22	9,19
Potasse............................	12,18	16,70	10,22
Chaux..............................	16,20	18,45	19,66
Magnésie...........................	2,15	1,27	0,97
Sesquioxyde de fer et fer métallique.......	16,14	2,12	3,10
Alumine............................	4,80	10,24	14,17
Manganèse..........................	0,42	0,06 (?)	0,72
Cuivre.............................	traces	0,42	0,02 (?)
Silice.............................	21,14	29,70	26,45
Acide sulfurique...................	1,27	0,16	1,85
Acide phosphorique.................	10,45	6,44	4,92
Substances diverses et pertes (soufre, chlore, cyanogène, acide carbonique)........	9,15	10,22	8,73

Emploi du noir. — La potasse que contient le noir est surtout à l'état de silicate insoluble. Le sulfure de fer, qui se trouve dans le noir, s'oxyde à l'air humide, en donnant du sulfate de fer qui, au contact du silicate de potasse, donne du sulfate de potasse. On arrive au même résultat en abandonnant pendant quelque temps du noir en contact avec de l'acide sulfurique. On peut alors transformer le sulfate de potasse obtenu par une de ces méthodes en alun en ajoutant du sulfate d'alumine. Mais les frais de main-d'œuvre sont trop considérables pour qu'il soit avantageux de traiter ainsi le noir ; aussi l'emploie-t-on presque toujours comme engrais. Mais ce résidu constitue une perte d'une importance réelle pour les fabricants de prussiate.

Potasse bleue. — Lorsqu'on évapore à siccité l'eau mère des cristaux de sel brut et de sel gras, on obtient ce que l'on appelle la potasse bleue. Cette opération se fait le plus souvent dans une chaudière chauffée par dessous, soit directement,

soit en utilisant la chaleur des fours de calcination; lorsque la dissolution a atteint une consistance sirupeuse, on la place dans d'autres chaudières chauffées par dessus, jusqu'à ce que la matière soit complètement desséchée. Pendant cette opération une quantité importante de potasse est entraînée: on en retrouve beaucoup dans les carneaux des fours.

La composition de la potasse bleue est très variable avec la qualité de la potasse employée. La potasse bleue provenant d'une opération où l'on a déjà employé de la potasse bleue est plus impure que celle qui provient d'une fabrication à la potasse purifiée. Les impuretés s'accumulent dans la potasse bleue à chaque nouvelle opération; aussi, après un certain nombre de calcinations, doit-elle être purifiée.

Le tableau suivant, de Hoffmann et de Brunnquell, montre dans quelles proportions varie la partie utile de la potasse bleue, le carbonate de potasse. Le second tableau (Karmrodt) est une analyse beaucoup plus complète d'un échantillon de potasse bleue. Les nombres qui sont dans ces tableaux sont très variables d'un échantillon à l'autre, mais ils donnent une idée de ce qu'est la potasse bleue.

SUBSTANCES	QUANTITÉS EN CENTIÈMES					
	D'APRÈS HOFFMANN					D'APRÈS BRUNNQUELL
Carbonate de potasse.	44,10	84,00	71,00	82,40	75,15	71,9
Silicate de potasse...	20,57	9,07	9,48	7,66	8,79	11,9
Sulfure de potassium.	8,76	6,21	1,40	3,85	8,30	4,3
Chlorure de potass...			13,05	7,16	10,13	—
Résidu insoluble....	86,77	0,72		—	—	1,6
Eau..............			5,07	—	—	2,1
Substances diverses..				—	—	8,2
	100,00	100,00	100,00	101,07	102,37	100,0

SUBSTANCES	PROPORTIONS
Carbonate de potasse..	52,75
Silicate de potasse...	16,57
Phosphate tribasique de potasse.............................	2,04
Sulfate de potasse..	4,34
Potasse...	7,22
Sulfure de potassium..	6,18
Ferrocyanure de potassium...................................	2,84
Sulfocyanate de potasse.....................................	traces
Chlorure de potassium.......................................	1,15
Matières insolubles...	3,86
Substances diverses...	3,07
	100,02

Emploi. — La potasse bleue est utilisée, comme nous l'avons vu, pour remplacer une certaine quantité de potasse pure dans la fabrication du prussiate.

IV. RENDEMENTS.

Voici d'abord des tableaux indiquant, pour diverses matières organiques employées et d'après différents auteurs, le rapport du prussiate obtenu au poids du salin.

MATIÈRES EMPLOYÉES	RAPPORT DU PRUSSIATE AU SALIN	AUTEURS
Bourre de vache	11,94	Karmrodt.
Chiffons desséchés de qualité supérieure	15,22	Id.
Chiffons	12,19	—
Charbon de corne (à 90 %)	16,25	Karmrodt.
Charbon de chiffons (à 75 %)	17,57	—
Corne	16,26	Karmrodt.
Corne	16,00	—
Cuir	12,80	—
Cuir	13,52	Karmrodt.
Sang desséché	17,95	—
Sang	8,00	Hofflmays et Pruckner (ancienne fabrication).
Urine	9 à 10	Id.
Corne (25 p.), chiffons (25), cuir (37,5)	18,11	—
Chiffons (22), savates (11), charbon animal (4)	11,00	Fleck.

On a fait de nombreuses recherches sur les diverses conditions qui variaient le rendement. On peut les résumer dans les paragraphes suivants :

Influence...
- Des matières premières...
  - Matières animales.....
    - 1° Nature.
    - 2° Proportions.
  - Alcali................. 3° Pureté.
  - Fer................. 4° Mode d'emploi.
- 5° De la température.

1° *Nature des matières organiques.* — Le fait le plus important est que le rendement n'est pas du tout proportionnel à la quantité d'azote contenue dans les matières organiques employées. La nature de ces matières, c'est-à-dire des combinaisons dans lesquelles l'azote est engagé, a au contraire une grande influence. La corne est la matière la plus avantageuse; le cuir vient en dernière ligne. Dans le tableau suivant, je mets à côté du cyanure formé la quantité moyenne d'azote que les corps employés contiennent :

MATIÈRES	AZOTE	CYANURE
Cornes	16	18,9
Chiffons	16	12,5
Savates	6	8,0
Raclures de cuir	5	7,0

2° *Influence de la proportion de matières organiques.* — Quand, pour une même quantité de potasse, on augmente la quantité de matières organiques, le rapport du cyanure produit au poids de chiffons employé est sensiblement constant.

3° *Influence de la pureté de l'alcali employé.* — Voici un tableau qui montre qu'avec la potasse pure le rendement est plus fort.

MATIÈRES	EMPLOI DE POTASSE BLEUE à 60 ou 70 °/. de carbonate — PROPORTION DE PRUSSIATE pour 100 de matières organiques	EMPLOI DE POTASSE PURE — PROPORTION DE PRUSSIATE pour 100 de matières organiques
95 chiffons, 7,5 de fer, 80 potasse, température modérée.........	10,14	11,60
96 de cornes, 80 potasse, température plus élevée..............	16,12	20,43

4° *Influence du fer et de son mode d'emploi.* — L'action du fer se manifeste surtout sur le sulfocyanate formé simultanément avec le cyanure de potassium. La proportion de sulfocyanate baisse notablement quand on introduit du fer à la fin de l'opération; l'état du fer a d'ailleurs peu d'influence; on l'emploie cependant de préférence réduit.

MATIÈRES				RAPPORT du SULFOCYANATE AU SALIN	RAPPORT du FERROCYANURE AU SALIN
		FER			
POTASSE	CHIFFONS	Nature	Quantité et moment de l'introduction		
80	95	Battitures.	7,5 à la fin.	1,1	12,3
80	95	Tournures.	5 au milieu.	3,7	13,3
50	50	Réduit.	12,5 à la fin.	1,9	9,4
50	50	Réduit.	5 au commenc. et 5 à la fin.	0,9	8,2

5° *Influence de la température.* — Elle est très manifeste; le rendement augmente notablement avec la température. Les expériences qui sont résumées dans le tableau suivant ont été faites avec 60 kilogrammes de potasse bleue, 20 de potasse du commerce, 76 de chiffons, 30 de battitures. Les nombres inscrits dans le tableau sont les moyennes de cinq expériences.

TEMPÉRATURE DE LA CALCINATION	PROPORTION DE PRUSSIATE	
	POUR 100 DE SALIN	POUR 100 DE MATIÈRES ORGANIQUES
Basse	10,48	9,30
Moyenne........................	12,18	10,78
Très élevée	14,75	13,52

En résumé, on peut dire d'une façon générale que l'on n'utilise qu'un cinquième de l'azote des matières animales et on perd à peu près le cinquième de la potasse employée.

Tel est le procédé le plus ancien et le plus généralement employé. Ce qui le caractérise, c'est la source d'azote : on emploie l'azote des matières animales. Dans les autres procédés, dont nous allons nous occuper maintenant, on a recours, soit à l'azote, à l'état d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux, soit à l'azote libre pris directement dans l'air. Certains procédés ne rentrent pas dans cette catégorie ; nous en parlerons en dernier lieu.

PROCÉDÉS FONDÉS SUR L'EMPLOI DE L'AZOTE DE L'AIR.

On doit à Clark la remarque suivante : il a observé à la base des hauts-fourneaux une masse de cyanure de potassium. Depuis, le même fait fut confirmé par les observations de Bromeis et de Redtenbacher. Bunsen et Playfair, guidés par ces faits, se sont livrés à une série de recherches qui ont montré que le cyanure se formait toujours au même endroit du haut-fourneau et que la quantité en était telle qu'on ne pouvait l'attribuer ni à l'azote de la houille, ni à l'ammoniaque, mais bien à l'azote introduit par la soufflerie. Depuis on a repris cette question et les expériences de Langlois, entre autres, ont montré qu'avec du carbone pur et du carbonate de potasse également pur, on obtenait du cyanure de potassium lorsqu'on faisait passer, sur le mélange chauffé au rouge blanc, un courant d'azote.

Parmi les premiers fabricants qui prirent des brevets pour cette fabrication, on doit citer Possoz et Boissière (1843), Swindel (1845), Bromwell (1847), Ertel (1846), Armengaud, etc.

M. Possoz, dans son usine de New-Castle-upon-Tyne, employait un appareil se composant d'un cylindre vertical en grosses briques réfractaires ; le diamètre intérieur du cylindre était de $0^{m},50$; la hauteur chauffée au rouge blanc était de 3 mètres ; à travers les parois, épaisses de $0^{m},25$, des orifices étaient ménagés de distance en distance. Le cylindre étant chauffé au rouge blanc et rempli de charbon de bois concassé, imprégné de 30 pour 100 de carbonate de potasse, une pompe aspirante déterminait au travers des petits orifices une multitude de jets de flamme (azote, acide carbonique, etc.) aspirée dans un carneau chauffé au blanc et entourant le cylindre de briques.

La principale difficulté de ces procédés et la cause de leur peu de succès consiste dans la température élevée qu'il est nécessaire d'atteindre pour que la réaction se fasse.

MM. Marguerite et Sourdeval ont aussi eu recours à l'azote de l'air, mais ils ont employé, au lieu de potasse, de la baryte qui se transforme, paraît-il, plus facilement en cyanure.

Le cyanure de baryum peut être ensuite traité par un sel de potasse et des sels de fer, et il se transforme alors en cyanure jaune.

PROCÉDÉ FONDÉ SUR L'EMPLOI DE L'AMMONIAQUE OU DES SELS AMMONIACAUX.

Tous ces procédés consistent à faire passer un courant de vapeurs ammoniacales sur du charbon chauffé au rouge blanc. On fait passer les gaz à travers une solution de sulfate de fer qui donne du sulfate d'ammoniaque et un précipité contenant du cyanogène et du fer. En le faisant bouillir avec de la potasse on le transforme en ferrocyanure de potassium. L'ammoniaque nécessaire à ce procédé se retire, soit de sels ammoniacaux impurs, soit des eaux de condensation du gaz de l'éclairage. On peut aussi faire passer les vapeurs ammoniacales sur du charbon imprégné de potasse et chauffé au rouge ; on obtient ainsi immédiatement du cyanure de potassium qu'on met à digérer avec du fer pour le transformer en ferrocyanure.

Gelis a indiqué, en 1862, un procédé remarquable qui emploie l'ammoniaque, mais fondé sur une réaction toute différente : l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe ensemble ces deux corps pendant quelque temps, ils se combinent en donnant du sulfocarbonate d'ammoniaque. Celui-ci, chauffé avec du sulfure de potassium, donne du sulfocyanate de potasse et du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, suivant la réaction :

$$2AzH^4S.CS^2 + KS = KSC^2AzS + AzH^4S,HS + 3HS.$$

Les produits gazeux, recueillis dans de l'ammoniaque, se transforment en sulfhydrate d'ammoniaque utilisé dans une opération ultérieure. Le résidu fixe contient du sulfocyanate de potasse auquel on doit enlever le soufre pour le transformer en cyanure de potassium ; pour cela, on le calcine avec du fer en limaille qui se transforme en sulfure de fer,

$$3KSCyS + 6Fe = K^2FeCy^3 + 5FeS + KS.$$

Cette méthode remarquable fut cependant abandonnée après différents essais qui ne donnèrent que peu de résultats. Elle a été reprise ces dernières années par MM. de Günzburg et Tcherniac (1878). Voici le procédé qu'ils emploient :

1° *Formation de sulfocarbamate d'ammoniaque* par l'action directe du sulfure de carbone et de l'ammoniaque ;

2° *Décomposition par l'eau de ce sel* en acide sulfhydrique et sulfocyanate d'ammoniaque ;

3° *Transformation du sulfocyanate d'ammoniaque* en sulfocyanate de chaux ;

4° *Transformation du sulfocyanate de chaux* en sulfocyanate de potasse ;

5° *Décomposition du sulfocyanate de potasse* par le fer ;

6° *Lessivage et cristallisation* du ferrocyanure de potassium produit.

Pour rendre pratiques ces diverses transformations il a fallu de nombreux essais ; mais cette fabrication crée maintenant une rivalité sérieuse à celle des cyanures par les matières animales.

I. *Sulfocarbamate d'ammoniaque.*

Nous allons d'abord décrire l'appareil dans lequel on traite l'ammoniaque par le sulfure de carbone.

Une pompe aspirante et foulante, en fer, permet de diriger dans les autoclaves, où doit s'accomplir la réaction, du sulfure de carbone, de l'ammoniaque et certains liquides ammoniacaux recueillis dans la fabrication même et dont nous reparlerons plus loin. Les autoclaves sont en fer forgé et capables de résister à une forte pression; ils sont entourés d'une enveloppe où l'on peut faire circuler de la vapeur d'eau; c'est ainsi qu'on les chauffe. La partie supérieure de chaque autoclave porte trois robinets, un manomètre, un tube fermé plein d'huile dans lequel on place un thermomètre, et une ouverture dans laquelle tourne un agitateur à palette. Des trois robinets, l'un sert à l'introduction du liquide, un autre à leur expulsion, le troisième sert à livrer passage aux gaz accumulés dans les autoclaves.

Les divers robinets servant à l'introduction des liquides communiquent entre eux et avec la pompe foulante.

De même, les robinets servant à l'extraction des matières communiquent entre eux et avec un alambic dont nous allons nous occuper maintenant et où s'opère la transformation du sulfocarbonate en sulfocyanate.

II. *Sulfocyanate d'ammoniaque.*

L'alambic est chauffé au moyen d'un serpentin placé dans son intérieur et qui est traversé par de la vapeur d'eau; il reçoit le tube qui amène les produits venant des autoclaves; il porte en outre deux autres tubes, l'un partant de son extrémité supérieure et l'autre descendant presque au fond. Le tube supérieur par lequel les gaz s'échappent pénètre d'une certaine quantité dans un vase cylindrique, destiné à empêcher l'entraînement des gouttes de solution à l'état vésiculaire; les gouttes condensées dans cet appareil retombent dans l'alambic par le troisième tube dont nous avons parlé. Ce vase cylindrique, appelé déverseur, communique par sa partie supérieure avec des appareils à condensation, pleins de coke; ces appareils se composent d'un cylindre plein de coke placé sur une haute colonne où les gaz se refroidissent. Ils communiquent avec un grand récipient où se condensent les liquides; une petite pompe y puise du liquide qu'elle verse sur le coke en haut de la colonne pour faciliter la condensation. Un autre appareil, exactement semblable, composé de sa colonne de coke, de l'échangeur et du grand récipient, communique avec le premier par une extrémité et par l'autre avec une cloche à gaz, destinée à régulariser la distillation.

Tous ces appareils doivent être en fer ou en fonte, sauf le serpentin de l'alambic, qui doit être en étain ou mieux en aluminium; ce dernier métal a donné de très bons résultats.

Voici maintenant comment l'on opère : Les autoclaves étant chargés d'ammoniaque et de sulfure de carbone au moyen de la pompe, on envoie de la vapeur d'eau dans l'enveloppe de façon à les échauffer; on fait en même temps tourner l'agitateur. Quand la pression indiquée par le manomètre est de 15 atmosphères, on arrête la vapeur d'eau; la réaction est terminée; si l'on ouvre alors les robinets d'extraction, les gaz fortement comprimés chassent le liquide dans l'alambic.

Arrivé là, il est chauffé à 105 ou 110°. Le sulfocarbamate d'ammoniaque, formé dans les autoclaves, se détruit alors, en dégageant de l'acide sulfhydrique et des vapeurs de sulfure de carbone, provenant de la portion de ce corps qui n'a pas réagi;

il reste en dissolution du sulfocyanate d'ammoniaque dont nous verrons plus loin le traitement subséquent. Avec les appareils condenseurs que nous avons décrits, on ne

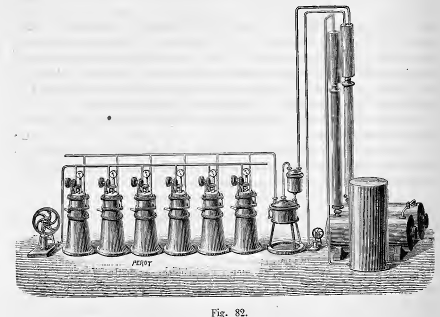


Fig. 82.

pouvait empêcher une perte de 1/5 dans le sulfure de carbone employé. Plus récemment (brevet, 31 mai 1881), on a pu réduire à 1/20 cette quantité, en faisant passer les gaz à travers une couche d'huile lourde de pétrole qui absorbe la presque totalité du sulfure de carbone en laissant passer l'acide sulfhydrique.

La solution de sulfocyanate d'ammoniaque est quelquefois mise à cristalliser dans des cuves en bois doublées d'étain, lorsqu'on veut obtenir ce sel que les arts emploient en assez grande quantité; mais dans l'industrie qui nous occupe, on le transforme en sulfocyanate de chaux.

III. *Sulfocyanate de chaux.*

On décompose le sulfocyanate d'ammoniaque en traitant la dissolution précédente par de la chaux; il se forme du sulfocyanate de chaux et il se dégage de l'ammoniaque que l'on recueille et qui sert de nouveau à faire du sulfocarbonate. L'appareil dans lequel cette décomposition s'effectue se compose de deux grands récipients cylindriques, munis à leur base de robinets de vidange et contenant à l'intérieur chacun un serpentin. L'un de ces récipients fait office de chaudière; il est échauffé par la vapeur d'eau qui traverse son serpentin; il contient en outre à l'intérieur un panier en tôle perforée qui plonge dans la dissolution et dans lequel on place la chaux. Le second cylindre sert de réfrigérant par l'eau froide qui traverse son serpentin; il reçoit, par un tube qui plonge jusqu'à la partie

inférieure, l'ammoniaque mise en liberté dans la chaudière. Mais à cause du grand boursouflement du liquide qui se produit pendant la réaction, on a disposé entre ces deux appareils divers autres ; il y a d'abord, immédiatement au-dessus de la chaudière, un déverseur comme celui que nous avons déjà décrit, mais il est plus volumineux ; il communique par sa partie supérieure avec deux longues colonnes où les gaz se refroidissent déjà, puis avec le réfrigérant proprement dit.

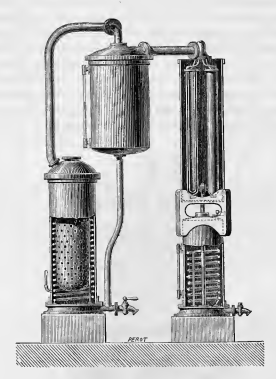


Fig. 83.

IV. *Sulfocyanate de potasse.*

Le sulfocyanate de chaux obtenu dans la réaction précédente est alors ajouté peu à peu à une dissolution de sulfate de potasse contenue dans une chaudière chauffée à feu nu et continuellement remuée par un agitateur. On a soin de n'employer qu'un léger excès de sulfate de potasse. On sépare ensuite le précipité de sulfate de chaux de la dissolution au moyen d'un filtre-presse. Elle ne contient plus alors que du sulfocyanate de potasse, un peu de sulfate et un peu de chlorure de potassium. On chauffe la dissolution pour la concentrer, et en la laissant refroidir le chlorure et le sulfate se déposent seuls. Le sulfate de chaux qu'on a séparé de la liqueur contient toujours une petite quantité de sulfocyanate de chaux non décomposé ; on achève cette décomposition en le traitant par du carbonate de potasse et le lavant.

V. *Ferrocyanure de potassium.*

La transformation du sulfocyanate en ferrocyanure a toujours été la partie délicate, et longtemps impossible à résoudre économiquement, de cette méthode. Ce n'est qu'en étudiant avec soin l'état dans lequel il était préférable d'employer le fer et surtout la température à laquelle il fallait opérer, que l'on put arriver à une opération vraiment industrielle. Le fer employé l'est non pas à l'état de fer réduit par le carbone (fer ne contenant le plus souvent qu'une portion relativement faible de fer libre), mais à l'état de fonte pulvérisée. On a reconnu que la décomposition commençait vers 350°, était complète vers 450°, et qu'enfin il ne fallait pas dépasser 550°. Pour avoir une température convenable et bien fixe, les auteurs de ce procédé emploient des caisses chauffées dans une grande étuve pleine de soufre en ébullition (440°). L'opération une fois terminée, des caisses sont placées dans une étuve absolument fermée et refroidie par une circulation d'eau.

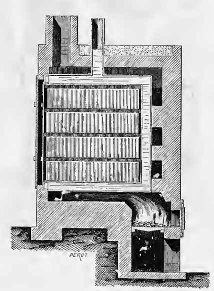


Fig. 84.

VI. *Lessivage et cristallisation.*

La masse fondue, une fois complètement refroidie, est dissoute dans l'eau et elle donne de 30 à 55 pour 100 de son poids de ferrocyanure de potassium que l'on fait cristalliser à plusieurs reprises.

DIVERS AUTRES PROCÉDÉS.

Procédé de Gauthier-Bouchard. — On utilise dans ce procédé le mélange de Laming, employé dans la purification du gaz de l'éclairage. Cette masse d'abord formée de chaux et de sulfate de fer, après avoir servi à la purification du gaz, se compose essentiellement de peroxyde de fer, de bleu de Prusse et de sulfocyanate de chaux. En traitant la masse par de la chaux on obtient une grande quantité de ferrocyanure de calcium. Celui-ci, traité ensuite par du carbonate de potasse, donne du ferrocyanure de potassium.

Procédé de Roussin. — Ce procédé n'est guère susceptible d'une application industrielle, par suite du prix élevé des matières employées. Lorsqu'on calcine des mélanges d'azotate ou d'azotate de potasse avec de l'acétate et du carbonate de potasse, on obtient du cyanure de potassium. Ici l'azote est emprunté à l'azotate de potasse.

Procédé de Wietzki[1]. — M. Wietzki propose d'utiliser les composés cyanés que l'on rencontre dans la soude brute fabriquée par le procédé Leblanc. Pour 20 tonnes de soude fabriquée on peut obtenir, d'après lui, 6 tonnes et demie de ferrocyanure de sodium et 3 tonnes et quart de sulfocyanate de soude. Mais la grande solubilité du ferrocyanure de sodium rend cette extraction très difficile. M. Gruneberg a proposé, de même, d'utiliser les composés cyanés qui se forment dans la préparation du carbonate de potasse par le procédé Leblanc.

Ferrocyanure de potassium. azotate de potasse et azotate de soude. — Martins a décrit une combinaison ayant pour formule $K^2FeCy^3NaOAzO^5,KOAzO^5$. Il l'a observée dans une eau mère d'azotate de potasse qui avait été fabriquée avec des résidus de sels de potasse provenant d'une fabrique de ferrocyanure. Il l'a reproduite en mélangeant des solutions bouillantes d'azotate de potasse et d'azotate de soude à une dissolution de ferrocyanure de potassium et laissant refroidir : une fois que la plus grande partie de l'azotate de potasse a cristallisé, on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. Ce sont des cristaux sous forme de tables appartenant au système du prisme hexagonal. C'est au grand développement des bases du prisme que ces cristaux doivent leur forme tabulaire : ils présentent aussi des faces qui appartiennent à plusieurs rhomboèdres différents. Ils sont facilement solubles. Lorsqu'on les chauffe, ils décrépitent d'abord ; puis, à une plus haute température, ils détonent.

Ferrocyanures doubles de potassium et d'ammonium. — On en connaît deux :

1. $(AzH^4)K^3Fe^2Cy^6$. — On l'obtient en réduisant le ferrocyanure de potassium en

1. Wietzki, *Berichte der deutsch. chem. Gesells.*, 1872, p. 996.

présence de l'ammoniaque par du glucose ou du lactose. Lorsque la solution est devenue jaune, au bout de quelques jours, on la traite par l'alcool et il se précipite de petits cristaux quadratiques, de couleur jaune, qui ont la composition indiquée. Ils sont assez solubles dans l'eau froide. Ils dégagent quand on les chauffe de l'acide cyanhydrique et du cyanhydrate d'ammoniaque. La dissolution donne avec les sels métalliques les mêmes précipités que le cyanure jaune. Si on la chauffe avec de la soude, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme le sel correspondant $K^3NaFe^2Cy^6$ (Reindel)[1].

2. $(AzH^4)^2K^2Fe^2Cy^6$. — Ce sel s'obtient, soit en décomposant le sel correspondant de baryte $Ba^2K^2Fe^2Cy^6$ par le sulfate d'ammoniaque, soit en traitant le sel correspondant de fer par l'ammoniaque[2] :

$$Fe^2K^2Fe^2Cy^6 + 2AzH^4O = (AzH^4)^2K^2Fe^2Cy^6 + 2FeO.$$

Ferrocyanures doubles de potassium et de sodium. — On en connait trois :

1. $KNa^3Fe^2Cy^6 + 18HO$. — On l'obtient, suivant Reindel[3], par l'action de l'hydrate de soude sur le ferrocyanure de potassium. Il cristallise sous forme de cristaux isomorphes (Wyrouboff) de ceux de ferrocyanure de sodium. Ils sont jaunes pâles. Suivant Wyrouboff, ce sel contiendrait 24 équivalents d'eau. Il s'effleurit rapidement dans l'air.

2. $NaK^3Fe^2Cy^6 + 7HO$. — On l'obtient en traitant par le sel correspondant d'ammoniaque $(AzH^4)K^3Fe^2Cy^6$ ou bien en réduisant le ferrocyanure de potassium par le glucose en présence de la soude caustique. Il cristallise en prismes orthorhombiques voisins du prisme quadratique. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau; ils retiennent énergiquement leur eau, contrairement à ce qui arrive avec la combinaison précédente; au-dessous de 200° ils n'abandonnent pas toute leur eau (Reindel)[4].

3. $Na^2K^2Fe^2Cy^6,16HO$. — Reindel[5] obtient ce composé en traitant à l'ébullition 5 parties de ferrocyanure de potassium et de baryum par 4 parties de sulfate de soude; il se sépare du sulfate de baryte et la solution filtrée renferme du ferrocyanure sodico-potassique, qu'elle abandonne en cristaux rhomboïdaux.

Ferrocyanure de sodium. — On l'obtient comme un certain nombre d'autres ferrocyanures, en faisant bouillir du bleu de Prusse avec de la soude caustique. La couleur bleue disparaît et est remplacée par celle de l'oxyde de fer; on filtre alors et on laisse cristalliser par refroidissement. Les cristaux sont jaune pâle; ils

1. Reindel, *J. pr. Chem.*, t. LXV, p. 450.
2. Le même, *J. pr. Chem.*, t. LXXVI, p. 342.
3. Le même, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. IV, p. 601.
4. Le même, *J. pr. Chem.*, t. LXV, p. 450.
5. Le même, *J. pr. Chem.*, t. C, p. 6.

contiennent 12 équivalents d'eau. Ils cristallisent dans le système du prisme oblique à base rhombe [1].

Angle [2] a avec c 82°26′

$$a : b : c = 0,8515 : 1 : 0,7867.$$

Faces observées : $p\ m\ g^1\ h^1\ a^1\ e^1\ o^1\ b\,\frac{1}{2}\ x$.

Angles	Observés	Calculés
mm sur h^1	99° 40′	»
mh^1	139 44	139° 50′
mg^1	130 07	130 10
h^1o^1	136 48	» »
h^1a^1	128 38	» »
o^1a^1	»	94 34
mo^1	125 44	125 51
e^1e^1 sur p	104	104 06
e^1g^2	127 58	127 57
e^1m	118 35	118 33
e^1a^1	123	123 05
$g^1b\frac{1}{2}$		120 34
$a^1b\frac{1}{2}$	148 26	148 30
g^1x	142	140 52
$x\,a^1$	128	129 08
e^1x	144	145 14

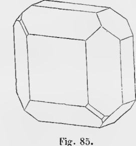


Fig. 85.

Ferrocyanure de baryum. — On peut obtenir ce composé par un procédé industriel (Margueritte et de Sourdeval), en faisant passer un courant d'air sur un mélange de charbon et de carbonate de baryte et transformant ensuite le cyanure formé en ferrocyanure au moyen du sulfate de fer. Le bleu de Prusse donne avec une solution bouillante de baryte du ferrocyanure de baryum et de l'oxyde de fer; on filtre et on laisse cristalliser par refroidissement; la partie restée insoluble est reprise par l'eau afin de dissoudre une nouvelle quantité de ferrocyanure de baryum, ce sel étant peu soluble. On l'obtient aussi en traitant l'hydrate ou le carbonate de

1. Bunsen, *Pogg.*, t. XXXVI, p. 415.
2. Wyrouboff, *Ann. Chim. Phys.*, t. XVI, p. 288.

baryte par l'acide ferrocyanhydrique. On peut aussi se servir de deux dissolutions d'un équivalent de cyanure jaune et de deux équivalents de chlorure de baryum que l'on mélange à la température d'ébullition; il cristallise par refroidissement du ferrocyanure de baryum. Il faut employer dans ce procédé un excès de chlorure de baryum pour que le ferrocyanure formé ne contienne plus de potassium, même en petite quantité.

Il est bon de faire cristalliser de nouveau les premiers cristaux en présence d'un peu de chlorure de baryum.

Les cristaux ainsi obtenus sont petits, jaunes, transparents, ils appartiennent au système du prisme clinorhombique.

Angle[1] des axes a et c 72°,48′

$$a : b : c = 1,0017 : 1 : 0,9536$$

Faces observées $h^1, g^1, o^1, a^1, e^1, b^1$.

Angles	Observés	Calculés
hg^1	90° 00′	90° 00′
h^1o^1	142 44	»
o^1a^1	92 28	92 33
a^1h^1	124 29	124 43
e^1g^1	132 20	132 18
e^1e^1 sur p	95 22	»
e^1o^1	127	»
e^1o^1 sur g^1	»	84 37
e^1p^1	»	134 56
$a^1b^{\frac{1}{2}}$	107 325	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ sur a	»	134 50
$b^{\frac{1}{2}}g^1$	»	163 25
$b^{\frac{1}{2}}h^1$	»	99 49

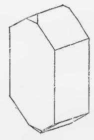


Fig. 86.

Ces cristaux ne s'altèrent pas à l'air ; ils sont hydratés et contiennent 6 équivalents d'eau, mais on peut déshydrater ce corps vers 40° et lui enlever 5 équivalents et demi d'eau; le reste ne se dégage qu'au moment où le ferrocyanure est lui-

1. Wyrouboff, *Ann. Chim. Phys.*, t. XVI, p. 291.

même décomposé. Chauffé au rouge, il se décompose en azote, cyanure de baryum et carbure de fer. La présence du cyanure de baryum, si altérable en contact de l'eau, paraît douteuse en présence du demi-équivalent d'eau resté combiné, au moins ce corps n'est-il pas pur. D'ailleurs, suivant d'autres auteurs, ce n'est pas du cyanure, mais du carbure de baryum qui resterait. Ce procédé, que Schulz a appliqué dans la préparation de quelques cyanures tels que ceux de baryum et de calcium, ne peut donc donner un produit pur.

Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde de mercure avec du ferrocyanure de baryum, il se forme du cyanure de mercure, de la baryte, de l'oxyde de fer, en même temps qu'un peu de mercure est mis en liberté.

Ce corps est peu soluble dans l'eau. Une partie de ce corps se dissout dans 1920 parties, suivant Thomson 1800 (Porret), 584 (Duflos), 500 (Joannis). Traité par l'acide sulfurique il se décompose en sulfate de baryte et acide ferrocyanhydrique. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers la solution, elle se trouble et laisse déposer un précipité verdâtre tournant au brun et au rouge; elle devient blanc bleuâtre en se décomposant.

Ferrocyanure double de baryum et de potassium. — On l'obtient par l'action de dissolutions assez concentrées de chlorure de baryum et de ferrocyanure de potassium, ce dernier en excès, sans cela on obtiendrait seulement du ferrocyanure de baryum. Ce sont des cristaux de couleur jaune pâle, ils ont pour formule $KBaFeCy^3,3HO$. Ces cristaux appartiennent au système rhomboédrique; la longueur de l'axe principal est 1,570. Angle du rhomboèdre 98°,33′. Ils présentent les faces p et a angle $a : p$ 118°,53′. Suivant Wyrouboff, ils contiendraient 5 équivalents d'eau. Ils perdent environ la moitié de leur eau lorsqu'on les chauffe. Ils se dissolvent dans 38 parties d'eau à froid et dans 9 parties et demie d'eau bouillante (Duflos).

Ce composé sert à obtenir un certain nombre d'autres ferrocyanures doubles par une double décomposition avec les sulfates correspondants.

Ferrocyanure de strontium — Bette[1] indique le procédé suivant de préparation : On traite du carbonate de strontiane par une solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique. On concentre alors la liqueur, mais en même temps qu'il se forme des cristaux, il se dépose une masse verte provenant de l'altération de l'acide ferrocyanhydrique; on fait cristalliser de nouveau le produit et il se forme alors des cristaux jaunes. Henry fait digérer du bleu de Prusse avec de l'eau de strontiane : il obtient une masse blanche non cristallisée?

Bette fait digérer du bleu de Prusse avec du carbonate de strontiane, mais il n'obtient qu'une substance rouge que Gualin croit être du ferricyanure de potassium existant dans le bleu de Prusse comme impureté.

Le ferrocyanure de strontium est jaune, cristallisé en prismes clinorhombiques présentant les faces $mpg^1e_{\frac{1}{2}}e_{\frac{3}{2}}b_{\frac{1}{2}}a^3$. Voici les principaux angles observés ou calculés qui s'y rapportent :

1. Bette, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXII, p. 148

Angle des axes b et c 58°,24′

$a : b : c = 1.061 : 1 : 1.645.$

Faces observées $m, p, g^1, e_{\frac{1}{2}}, e_{\frac{3}{2}}, b_{\frac{1}{2}}, a^3$.

Angles	Observés	Calculés.
mm sur h,	»	125° 14′
$m\ p$	117° 23′	»
$e_{\frac{1}{2}}p$	164 47	164 39
$e_{\frac{1}{2}}g^1$	105 13	105 21
$e_{\frac{1}{2}}e_{\frac{1}{2}}$ sur p	149 34	149 18
$e_{\frac{3}{2}}p$	140 25	140 32
$e_{\frac{3}{2}}g^1$	»	129 28
$e_{\frac{3}{2}}e_{\frac{3}{2}}$ sur p	»	101 04
$e_{\frac{1}{2}}e_{\frac{3}{2}}$	156 05	155 53
$b_{\frac{1}{2}}b_{\frac{1}{2}}$ sur a^1	»	122 50
$b_{\frac{1}{2}}g^1$	118 13	»
$b_{\frac{1}{2}}p$	113 07	112 53
yy sur a^1	102 10	101 26
yp	»	110 03
a_3a_3 sur a^1	150 00	149 30
a_3p	»	115 18
xx sur a^1	170 54	171 06
xp		116 12
xa_3	169 00	168 12
$a_3b_{\frac{1}{2}}$	166 15	166 20
$b_{\frac{1}{2}}y$	170 00	169 28

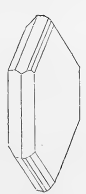


Fig. 87.

Ce corps contient, d'après l'analyse de Bette, quinze équivalents d'eau Sr^2FeCy^3, 15HO. Il en perd 8 dans l'air sec. A 100°, il a perdu 14 équivalents d'eau ; le dernier, comme pour les corps précédents, n'est mis en liberté qu'au moment où le

corps se décompose et il réagit alors sur les produits de cette décomposition. Il se dissout dans deux parties d'eau froide et dans moins d'une partie d'eau bouillante. On connaît un autre hydrate de ce corps, $Sr^2FeCy^3 + 8HO$, qui cristallise en présence du ferrocyanure de lithium. Ces cristaux appartiennent au système du prisme triclinique.

Angles[1] des axes	*b* avec *c*	84° 41′
	a — *c*	88° 21′
	a — *b*	62° 52′

$a : b : c = 0.6732 : 1 : 0.2506.$

Faces observées $m, t, p, g^1, b^1, i^1, y$.

Angles	Observés	Calculés
mt	148° 44′	»
mp	97 45	»
tp antérieur	83 36	»
g^1p droit	63 20	63° 26′
g^1m	110 23	»
g^1t	»	100 53
b^1t	143 26	»
pi^1	139 00	»
i^1g^1	»	157 40

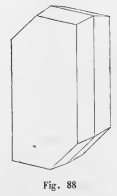


Fig. 88

Ferrocyanure double de strontium et de potassium. $SrKFeCy^3,3HO$. — On l'obtient en traitant par de la strontiane le bleu de Prusse contenant comme impureté du ferrocyanure de potassium. Il perd la moitié de l'eau à 110°. Les cristaux sont monocliniques.

1. Wyrouboff, *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVI, p. 287.

Angle[1] des axes a et b 37°,12′

$a : b : c = 0.8944 : 1 : 0.64487$

Faces observées $m, p, g^1, a^1 a^{\frac{4}{3}}, b^{\frac{3}{4}}, b^{\frac{1}{2}}, b^1$.

Angles	Observés	Calculés.
mm	96° 00′	»
mg^1	»	132° 00′
mp	125 38	»
a^1p	118	»
$a^{\frac{4}{3}}p$	93 20	94 00
$a^{\frac{4}{3}}a^1$	156 05	156 00
$b^{\frac{1}{2}}p$	74 10	73 52
b^1p	101 30	102 04
$b^1b^{\frac{1}{2}}$	152 40	151 48
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ sur a^1	»	107 26
b^1b^1 sur a^1	»	110 08



Fig. 89.

Ferrocyanure de calcium. — Ittner préparait ce corps par l'action d'un lait de chaux sur du bleu de Prusse employé en proportion équivalente ou en léger excès; la liqueur filtrée était exposée à l'air, et l'excès de chaux qu'elle contenait ainsi précipité à l'état de carbonate de chaux. La dissolution était ensuite concentrée et laissait déposer des cristaux jaunes, contenant 12 équivalents d'eau. A 40°, ce corps perd 11 équivalents et demi; le reste s'en va à une plus haute température en donnant avec les produits de décomposition du ferrocyanure, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque.

Il se dissout dans les deux tiers de son poids à 90°. Les cristaux appartiennent au système triclinique :

$a : b : c = 1,2524 : 1 : 05435$. Angle bc 77°,12′ $ac = 75°,32′$ $ab = 43°,6$:

Faces observées $mtpg^1 i^1 i^{\frac{1}{2}} i^{\frac{3}{2}} i^2 f^{\frac{1}{2}} f^1 f^{\frac{3}{2}} b^{\frac{1}{2}} b^1 c^{\frac{3}{2}}$.

Angles	Observés	Calculé
mp	138° 28′	
mt	116 04	
pt	92 07	
tg^1	100 52	
pg^1	135 14	135° 30
mg^1	143 30	143 42
i^2p	97 24	»
$i^{\frac{1}{2}}p$	66 18	65 58
$i^{\frac{3}{2}}p$	141 55	141 54
$f^{\frac{1}{2}}p$	122 34	122 25
f^1p	141 11	140 52
$f^{\frac{3}{2}}p$	151 35	152 37
$b^{\frac{1}{2}}p$	119 47	119 30
b^1p	138 49	138 19
$a^{\frac{1}{2}}p$	145 20	144 14
$f^{\frac{1}{2}}f^1$	»	161 53
$f^1f^{\frac{3}{2}}$	»	168 15
$b^{\frac{1}{2}}b^1$	»	154 44
i^1t	107 40	»
$i^{\frac{1}{2}}t$	105 12	»
$i^{\frac{3}{2}}t$	110 54	»
i^2t	102 37	»

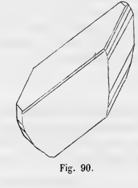


Fig. 90.

Nous allons mettre ici divers composés mal étudiés et qui paraissent être des ferrocyanures basiques.

1. Berzélius a obtenu en faisant digérer du bleu de Prusse et de la chaux même en excès, un résidu solide qui n'est pas de l'oxyde ferrique pur, mais qui contient un composé de couleur jaune d'ocre.

2. Du bleu de Prusse bouilli avec un excès de chaux, donne après filtration une liqueur qui laisse déposer des lamelles carminées. Ce dépôt traité par la potasse donne du ferrocyanure de potassium et laisse un résidu contenant du carbonate de

chaux et une matière qui bleuit à l'air. Le dépôt rouge se dissout dans l'eau régale et la solution traitée par la potasse donne une coloration pourpre comme celle que l'on observe dans les mêmes conditions avec le ferrocyanure de potassium. (Gmelin).

Ferrocyanure de calcium et de potassium. $KCaFeCy^3 + 3HO$. — On le prépare en précipitant une solution d'un sel de chaux par une solution moyennement concentrée et en excès de ferrocyanure de potassium; le précipité augmente peu à peu. Les solutions employées doivent être bien neutres par suite de la solubilité de ce ferrocyanure dans les acides. A chaud la précipitation a lieu de suite

Le précipité blanc jaunâtre adhère fortement aux parois du vase; sec, c'est une poudre cristalline. L'action de la lumière solaire sur ses dissolutions est remarquable. Campbell a fait à ce sujet les observations suivantes : Ce corps chauffé à l'air, puis dissous, se colore en rouge au soleil, même à l'abri de l'air et en présence de la potasse; il devient ensuite incolore à l'obscurité. La solution doit être alcaline et contenir une certaine quantité de ferrocyanure de potassium non décomposé; si l'on précipite cette dissolution par un sel de cuivre, la solution perd le pouvoir de devenir rouge au soleil, mais elle acquiert de nouveau cette propriété lorsqu'on y ajoute du ferrocyanure de potassium. Cette couleur rouge disparaît aussi quand on chauffe la liqueur à 50°, mais par refroidissement elle apparaît au soleil. La solution évaporée au soleil donne un résidu coloré en carmin. On ne peut attribuer cette coloration à la présence d'un cyanate qui se serait formé lorsque le corps a été chauffé à l'air, car il passe de la même propriété quand il a été chauffé à l'abri du contact de l'air. Il se dissout dans l'acide azotique de densité 1,2 sans dégagement de gaz; la solution brune ne précipite pas par l'ammoniaque, mais le cyanure jaune la précipite en bleu. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, et si à la dissolution on ajoute de l'acide chlorhydrique plus concentré, il se précipite sans altération. Il se dissout dans 795 parties d'eau froide et dans 145 d'eau bouillante.

Ferrocyanure double de calcium et de sodium. $CaNaFeCy^3$. — On obtient ce sel en mélangeant les dissolutions des deux autres et faisant cristalliser. Il se dépose d'abord du ferrocyanure de sodium, puis le ferrocyanure double anhydre en cristaux quadratiques très voisins du cube. On ne l'a obtenu qu'en petites quantités (Wyrouboff).

Ferrocyanure double de strontium et de calcium. $SrCaFeCy^3,10HO$. — Cristaux très solubles et volumineux que l'on obtient par l'évaporation, dans le vide, du mélange des deux ferrocyanures; ces cristaux appartiennent au système triclinique. Longueurs des arêtes : 0,3534; 1; 0,3423.

Angle $bc = 89°,18'$ $ac = 77°,9$ $ab = 82°,34'$.

Faces observées $mtpg^1 f^{\frac{1}{2}} x$.

Angles	Observés	Calculés
mt	142° 50′	»
mp	104 42	»
tp	100	»
tg^1	106 25	»
mg^1	»	110° 40′
pg^1	83	82 18
$f^{\frac{1}{2}}p$	»	138 18
$f^{\frac{1}{2}}t$	141 42	»
$f^{\frac{1}{2}}g^1$	»	96 34
xg^1	153 30	153 37
xp	103 20	103 11



Fig. 91.

Ferrocyanure de lithium. — Ce sel est très déliquescent, aussi la mesure de ses angles n'est-elle qu'approchée; il paraît appartenir au système du prisme clinorhombique et présenter les faces p, a^1, g^1. L'angle pm est de 126° et mm de 114 environ.

Ferrocyanure double de lithium et de potassium. — C'est un sel qui cristallise dans le système clinorhombique; sa formule est

$$KLiFeCy^3.$$

Angle $bc = 56°18'$.

$$a : b : c = 1.516 : 1 : 1.353.$$

Faces observées $mpg^1a^1e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{4}}a^3$.

Angles	Observés	Calculés
mm sur h^1	»	116° 50′
mg^1	121° 35′	»
mp	118 14	»
a^1p	97 9	»
$e^{\frac{1}{2}}p$	154 5	»
$e^{\frac{1}{2}}g$	115 2	»
$e^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}}$ sur p	»	130 2

Angles	Observés	Calculés.
$b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}$	»	122 52
$b^{\frac{1}{4}}p$	126 21	126 29
a^5a^5 sur a^1	»	139 42
a^5a^1	160 4	159 51
a^5p	»	96 43

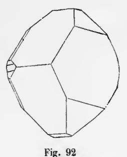


Fig. 92

Ferrocyanure de thallium. $Th^2FeCy^3,2HO$. — Il s'obtient au moyen d'une solution concentrée de ferrocyanure de potassium et d'une solution saturée de carbonate de thallium; ce sont de petits cristaux jaunes assez solubles.

Ils cristallisent dans le système triclinique :

$$bc = 87^o\ 20' \quad ac = 80^o\ 29' \quad ab = 76^o\ 20'$$

$$a : b : c = 1,205 : 1 : 0,5934$$

faces observées $m\ p\ t\ g^1\ i^1$.

Angles	Observés	Calculés
mp	105° 20′	»
mt	117 40	»
pt	90 30	»
tg^1	121 22	»
mg^1	»	120° 58′
pi^1	120 14	»
g^1p	76 17	76
g^1i^1	135 37	135 46

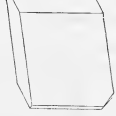


Fig. 93.

Ferrocyanure de magnésium. — Ce composé a pour formule $Mg^2FeCy^3,12HO$

ou $Mg^2FeCy^3 10HO$ suivant Bette. On l'obtient en traitant le carbonate de magnésie par de l'acide ferrocyanhydrique et évaporant la liqueur filtrée. On obtient ainsi de fines aiguilles pâles réunies en étoiles. Elles sont inaltérables à l'air. Elles se dissolvent dans trois parties d'eau froide en donnant une solution jaune dans laquelle le carbonate de soude ou d'ammoniaque donne un précipité de magnésie. Ittner a aussi obtenu ce composé en petites tables déliquescentes par l'action du bleu de Prusse sur la magnésie en présence d'eau bouillante.

Ferrocyanure de magnésium et d'ammonium. — On ne l'a pas obtenu pur, mais seulement contenant soit du potassium, soit du calcium, suivant son mode de préparation. Lorsqu'il est préparé en ajoutant un mélange de sel ammoniac et de sel magnésien avec du ferrocyanure de potassium, il se forme un précipité contenant un peu de potassium et qui n'apparaît à la température ordinaire qu'après plusieurs heures, mais se forme aussitôt à 100°. C'est une poudre blanche. Fortement chauffée dans un tube de verre, elle dégage du cyanogène.

Ferrocyanure de cérium. — Le ferrocyanure de potassium donne avec les sels céreux un précipité blanc soluble dans l'acide azotique. Ce composé a été peu étudié. La composition est $KCeFeCy^3,3HO$ d'après Jolin. (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 535.)

Il a pour composition, d'après M. Wyrouboff, $K^2Ce^3(FeCy^3)^2 4HO$ quand on le prépare avec le cyanure jaune, et la formule $Ce^2(FeCy^3)5HO$, quand on emploie l'acide ferrocyanhydrique.

Ferrocyanure d'yttrium. — On l'obtient en précipitant le chlorure d'yttrium par le ferrocyanure de potassium. Le précipité, d'abord blanc, devient peu à peu gris-perle ; il ne contient pas de potassium, même lorsqu'on a employé dans sa préparation un excès de ferrocyanure. On peut le sécher sans le décomposer ; au rouge sa décomposition est lente. La potasse caustique le décompose en yttria et ferrocyanure de potassium. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique.

Ferrocyanure d'yttrium et de potassium. $KYtFeCy^3,2HO$. — C'est la poudre blanche que l'on obtient en précipitant l'azotate d'yttrium par du ferrocyanure de potassium. (Clève et Hæglund, *Bull. Soc. Chim.*, XVIII, 193.)

Ferrocyanure de didyme.— Sa formule est, d'après Wyrouboff, $KDiFeCy^3,2HO$; on l'obtient au moyen du cyanure jaune et des sels de didyme. M. Clève lui trouve quatre équivalents d'eau.

Ferrocyanure d'erbium. — D'après MM. Clève et Hæglund la formule est $ErKFeCy^3 4HO$.

Ferrocyanure de glucinium. — Berzélius prépare ce composé par l'action du ferrocyanure de plomb sur le bisulfate de glucine. On filtre, on évapore avec

1. Popp, *Ann. Chim. Pharm.*, CXXXI, p. 179.

précaution et l'on obtient ainsi une matière bleuâtre facilement soluble dans l'eau; elle est en partie décomposée. Le précipité formé en présence de l'ammoniaque[1] est un ferrocyanure basique $Gl^2FeCy^3,8GlO,HO,14HO$.

Ferrocyanure d'aluminium. — L'alumine récemment précipitée se dissout en petite quantité dans une dissolution d'acide ferrocyanhydrique ; mais la majeure partie du composé formé (?) se décompose lorsqu'on veut évaporer la liqueur. Voici d'autres expériences qui montrent la difficulté que l'on a à préparer ce corps et qui font douter de son existence.

Lorsqu'on fait digérer du ferrocyanure de plomb avec du sulfate d'alumine, il se forme un composé insoluble et l'eau qui surnage est à peu près pure. D'après la première expérience qui montre que le ferrocyanure d'alumine est soluble, il semble ne pas s'en être formé dans cette circonstance.

Lorsqu'on traite un sel d'alumine par du ferrocyanure de potassium, de l'acide cyanhydrique est mis en liberté et le précipité, qui devient rapidement bleu, est un mélange d'alumine et de cyanure de fer.

D'après M. Wyrouboff, on obtient le ferrocyanure $Al^4(FeCy^3)^3,17HO$ en mélangeant des solutions chaudes et concentrées d'alun et de cyanure jaune. Ce sel est un peu soluble, d'après lui.

Ferrocyanure de thorium. — Le ferrocyanure de potassium donne avec les sels de thorium une poudre blanche, dense, insoluble dans les acides, soluble dans l'eau et se décomposant par la potasse avec séparation de thorine. Sa formule est $Th^2FeCy^3,4HO$, d'après M Clève. (*Bull. Soc. Chim.*, XXI, p. 119.)

Ferrocyanure de titane. — Le ferrocyanure de potassium précipite les sels de titane en donnant un composé brun jaunâtre.

Ce composé a pour formule, d'après Wyrouboff,

$$K^3Ti^6(FeCy^3)^4\,22HO,$$

quand on emploie un excès de cyanure jaune, et

$$K^2FeCy^3 + 11Ti^2FeCy^3,43HO$$

avec un excès de titane. Avec un plus grand excès encore il est arrivé à

$$Ti^7(FeCy^3)^2\,25HO.$$

Ferrocyanure de lanthane. — Sa formule est $KLaFeCy^3,4HO$, d'après M. Clève.

Ferrocyanure de tantale. — Le ferrocyanure de potassium donne avec une solution d'acide tantalique dans l'oxalate acide de potasse un précipité jaune. Le chlorure de tantale se change en une masse d'un jaune brun, au contact du ferrocyanure de potassium ; après avoir été lavée et séchée, la masse est d'un brun foncé et est inaltérable à l'air.

1. Atterberg, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 160.

Ferrocyanure de niobium. — M. Wyrouboff indique les formules suivantes $Nb^{16}K_{\frac{1}{2}}(FeCy^3)^2 67HO$ et $Nb^{12}K(FeCy^3)59HO$. Mais ces précipités doivent contenir un excès d'acide niobique d'après leur mode même de préparation. M. Atterberg est arrivé à la formule

$$NbKFeCy^3,4HO.$$

Préparation analogue à celle du corps précédent.

Ferrocyanure de molybdène. — Ces sels ont été surtout étudiés par Berzélius. — Une dissolution de ferrocyanure de potassium précipite les sels de protoxyde de molybdène sous forme d'une masse brun foncé qui se dissout dans un excès de ferrocyanure. Il est également soluble dans l'ammoniaque et une addition de chlorhydrate d'ammoniaque le précipite en grande partie de cette dissolution.

Les molybdates donnent avec le ferrocyanure de potassium un précipité brun foncé qui se distingue du précédent en ce qu'il est insoluble dans un excès de ferrocyanure. L'ammoniaque le dissout aussi, mais en le décomposant en acide molybdique ou plutôt en molybdate d'ammoniaque et ferrocyanure d'ammonium.

Enfin, lorsqu'on dissout l'acide molybdique dans un acide fort et qu'on traite la dissolution par du ferrocyanure de potassium, il se forme un précipité rouge brun soluble comme le premier dans un excès de ferrocyanure et décomposé comme le second lorsqu'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque à sa dissolution ammoniacale.

D'après Wyrouboff, le composé obtenu en précipitant le cyanure jaune par le molybdate d'ammoniaque acidulé a pour formule $Mo^8K^2(FeCy^3)^2 40HO$; celui que l'on obtient avec le cyanure jaune et le chlorure de molybdène est, d'après le même auteur, $Mo^4FeCy^3,20HO$; avec l'acide ferrocyanhydrique et le molybdate d'ammoniaque il obtient $Mo^2FeCy^3,8HO$, quand le molybdate est en excès, et $Mo^2FeCy^3,14HO$ quand c'est l'acide qui est en excès.

Ferrocyanure de vanadium. — Le ferrocyanure de potassium donne avec les sels de vanadium un précipité jaune citron. Il devient verdâtre lorsqu'on le sèche à l'air, probablement par suite d'un commencement de décomposition.

Lorsqu'on dissout de l'acide vanadique dans des acides forts et qu'on traite la solution par du ferrocyanure de potassium, il se précipite des flocons verts, insolubles dans les acides ; c'est le même composé que celui qui se produit lorsqu'on sèche à l'air le précipité jaune citron dont nous avons parlé.

Ferrocyanure de tungstène. — L'addition d'acide chlorhydrique aux solutions mixtes de tungstate de potasse et de ferrocyanure de potassium fournit une solution brun rougeâtre d'où se dépose un précipité gélatineux qu'on n'a pu laver ; l'analyse y a indiqué la proportion 6W,3K,4Fe.

Cyanures de fer et de chrome. — On obtient un précipité jaune répondant probablement à la formule Cr^2FeCy^3 lorsqu'on précipite le protochlorure de chrome par le ferrocyanure de potassium. Les sels ferreux donnent avec le chromicyanure de potassium un précipité rouge-brique, $Fe^3Cr^2Cy^6$ (?)

Lorsqu'on traite le sesquichlorure de chrome par du ferrocyanure de potassium et qu'on ajoute de l'alcool à la solution, il se forme un composé jaune foncé qu'on lave à l'alcool et que l'on sèche. L'eau en extrait du ferrocyanure de potassium et du chromicyanure de potassium.

Ferrocyanure d'uranium. — Les combinaisons des cyanures de fer et du cyanure d'uranium sont mal connues. On obtient probablement le ferrocyanure ayant pour formule U^2FeCy^3 lorsqu'on précipite le protochlorure d'uranium par du ferrocyanure de potassium. C'est un précipité brun se dissolvant en se décomposant dans les acides forts, surtout dans l'eau régale.

Ce précipité est $K^2U^{12}(FeCy^3)^4$ d'après Wyrouboff et celui que l'on obtient avec le sel vert d'urane a pour formule

$$U^2FeCy^3 10HO.$$

D'après Atterberg, le premier composé a pour formule $(U^2O^2)^6K^2(FeCy^3)^4\,12HO$.

Les sels de sesquioxyde d'urane donnent avec le ferrocyanure de potassium un précipité brun rouge auquel on donne la formule $2U^2O^2Cy,FeCy$ (?). Il se dissout dans le carbonate d'ammoniaque et dans le carbonate de soude.

Ferrocyanure de manganèse. — Il se produit un précipité blanc lorsqu'on traite un sel manganeux par du ferrocyanure de potassium. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique. On n'a pas obtenu ce produit exempt de potassium.

Ferrocyanure de manganèse et de potassium. — On l'obtient comme le précédent, mais en employant un excès de ferrocyanure de potassium. Le précipité, d'abord grisâtre, s'altère et devient bleuâtre pendant qu'on le lave.

Ferrocyanure d'antimoine. — Précipité blanc obtenu avec le cyanure jaune et le trichlorure d'antimoine. Sa composition est $Sb^4(FeCy^3)^3,25HO$, d'après M. Atterberg.

Ferrocyanure d'arsenic (?). — Une solution chlorhydrique d'acide arsénieux est précipitée par le ferrocyanure de potassium en blanc (?). (Ittner.)

Ferrocyanure de bismuth. — Le ferrocyanure de potassium donne avec l'azotate de bismuth un précipité blanc légèrement jaunâtre qui verdit lorsqu'on le lave ; il se dissout dans l'acide azotique; l'eau le précipite de cette dissolution.

D'après Wyrouboff, le composé ainsi obtenu aurait pour formule $BiKFeCy^3,4HO$. Pour le corps $Bi^2FeCy^3,5HO$, il s'obtient non pas avec le cyanure jaune, mais avec l'acide ferrocyanhydrique.

Ferrocyanure de zinc. — On l'obtient en précipitant une solution de sulfate de zinc en léger excès par du ferrocyanure de potassium. Si ce dernier sel était au contraire en excès, le précipité contiendrait du potassium. C'est une poudre blanche qui contient trois équivalents d'eau $Zn^2FeCy^3,3HO$. On ne peut lui enlever que la moitié de son eau. Si l'on chauffe plus fort, le reste se dégage en donnant du

carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, en même temps il reste de l'oxyde de zinc un carbure de fer et de zinc.

La formule du précipité obtenu avec un sel de zinc est, d'après M. Wyrouboff, $Zn^6K^2(FeCy^3)^4 12HO$. On ne l'obtient, suivant lui, libre de potassium, qu'au moyen de l'acide ferrocyanhydrique et alors sa formule est :

$$Zn^2FeCy^3,4HO.$$

Ferrocyanure ammoniacal de zinc. — Lorsqu'on traite un sel de zinc par de l'ammoniaque, puis par du ferrocyanure de potassium, on obtient, si la dose d'ammoniaque est convenable, une poudre blanche cristalline. Si l'on a mis trop d'ammoniaque, il ne se forme pas de précipité ; s'il n'y en a pas assez, le précipité se trouve mélangé de ferrocyanure de zinc. On peut sécher ce composé à 100°. Il retient encore à cette température deux équivalents d'eau qu'on ne peut lui faire perdre sans le décomposer en même temps. Il paraît répondre à la composition $2Zn^2FeCy^3 + 3AzH^3 + 2HO$.

Ferrocyanure de cadmium. — Le ferrocyanure de potassium donne avec le sulfate de cadmium un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, peu soluble dans les sels ammoniacaux.

M. Wyrouboff donne au précipité formé dans ces conditions la formule

$$Cd^{10}K^3(FeCy^3)^8,22HO.$$

Par l'action de l'ammoniaque on obtient, d'après ce savant, le corps

$$(Cy^3Fe)^2Cd^3 2(AzH^4O).$$

Rammelsberg indique la formation d'un composé $CdCyFeCy^2$ (?) lorsqu'on traite du sulfate ferreux par le cyanure double de potassium et de cadmium. C'est un produit altérable à l'air, peu étudié.

Ferrocyanure d'étain[1]. — Le protochlorure d'étain est précipité en blanc par le ferrocyanure de potassium ; mais ce précipité ne tarde pas à s'altérer au contact de l'air ; il devient alors jaune. Il est insoluble dans les acides, peu soluble dans les sels ammoniacaux et dans l'ammoniaque.

Wittstein indique aussi l'existence d'un composé qui aurait pour formule $SnFeCy^3$, et qui se formerait dans l'action du ferrocyanure de potassium sur le bichlorure d'étain. C'est une matière jaune brun (ou blanche suivant Gmelin), qui est insoluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux.

Ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse). — Sa formule est $Fe^7Cy^9 + nHO$ ou $Fe^4(FeCy^3)^3 + nHO$. L'historique de la découverte de ce corps, premier composé cyanogéné que l'on ait obtenu, a été fait à propos du cyanogène. On le prépare en précipitant une dissolution de ferrocyanure de potassium par un sel ferrique. On peut aussi employer un sel ferreux, et c'est ce que l'on fait le plus souvent, mais

1. Lœwenthal, *J. f. prakt. Chem.*, t. LXXVII, p. 321.

alors l'oxygène de l'air intervient dans la réaction. En présence des acides organiques la réaction n'est pas la même, selon que l'acide est volatil ou fixe. Avec les acides volatils, si l'on ajoute de l'ammoniaque puis du ferrocyanure, on obtient encore un précipité de bleu de Prusse, à moins que l'on n'ait mis une quantité d'ammoniaque trop grande ; dans ce cas, on obtient un précipité brun analogue, sinon identique au composé que l'on obtient quand on traite le bleu de Prusse par l'ammoniaque. En présence des acides organiques fixes, les sels de fer additionnés d'ammoniaque ne donnent pas de précipité.

On obtient aussi du bleu de Prusse par l'action du cyanure de potassium sur un mélange de sels ferreux et de sels ferriques,

$$9KCy + 3FeCl + 2Fe^2Cl^3 = 9KCl + Fe^7Cy^9.$$

On doit, dans cette préparation, employer plutôt un excès de sel ferrique que de sel ferreux. En effet, en présence d'un excès de ce dernier sel il se forme un autre bleu que nous étudierons plus loin, c'est le bleu de Turnbull (ferricyanure ferreux).

On peut aussi ajouter à un sel ferreux de l'acide cyanhydrique, puis de la potasse, et enfin un très léger excès d'acide chlorhydrique pour redissoudre l'excès d'oxyde de fer. C'est un procédé analogue que l'on emploie lorsqu'on traite un mélange d'oxydes ferreux et ferrique par de l'acide cyanhydrique. Avec ce dernier acide on obtient une solution pourpre qui dépose du bleu de Prusse par refroidissement.

On obtient encore du bleu de Prusse dans l'action de l'acide ferrocyanhydrique sur les sels ferriques ou dans l'action de l'oxygène ou de matières oxydantes sur divers composés comme le cyanure ferreux ou l'acide ferrocyanhydrique.

Chaque fois que le bleu de Prusse est préparé par une réaction où entre un sel de potassium, le précipité obtenu contient toujours une certaine quantité de ce métal, en combinaison. Cette combinaison, étudiée plus loin (bleu de Prusse soluble, ferrocyanure de fer et de potassium), est insoluble en présence des sels au milieu desquels on l'obtient ; mais pendant le lavage du précipité, il arrive un moment où l'eau de lavage se colore en bleu en dissolvant ce composé.

Selon le sel ferrique employé dans sa préparation, on obtient un bleu de Prusse qui contient des quantités d'eau différentes. Celui qui provient du sulfate contient 4HO, celui qui provient du chlorure 8HO et celui qui provient du nitrate 9HO. Quelquefois il contient 18 équivalents d'eau.

Selon Schorlemmer et Reindel, le bleu de Prusse ne renferme pas Fe^7Cy^9, mais Fe^5Cy^6, comme le bleu de Turnbull.

Pour préparer le bleu de Prusse, il est avantageux de mélanger 10 parties de sulfate de fer dissous dans 25 parties d'eau avec 10 parties de cyanure jaune dissous dans la même quantité d'eau. On ajoute ensuite au mélange 40 parties d'acide chlorhydrique fumant et un peu plus d'une partie et demie d'acide sulfurique concentré. Pour avoir ainsi du bleu de Prusse au moyen d'un sel ferreux, il est nécessaire d'ajouter un corps oxydant au mélange, à moins de laisser agir l'oxygène de l'air, ce qui demande beaucoup plus de temps. On emploie pour cela soit le chlorure de chaux, soit l'acide azotique, soit le chlore.

Le bleu de Prusse commercial qu'on prépare de cette façon contient toujours un

autre bleu qui est du ferricyanure ferricopotassique provenant d'une partie du ferrocyanure ferrosopotassique obtenu par le sulfate ferreux sur le cyanure jaune. Le bleu de Prusse contient encore souvent de l'oxyde de fer et de l'alumine, du sulfate de chaux, de la craie ou de l'amidon. On peut se débarrasser de certaines de ces substances par un lavage à l'acide chlorhydrique étendu, mais le sulfate de chaux et l'amidon restent.

Propriétés. — Le bleu de Prusse est d'un bleu très foncé avec des reflets de cuivre. Il est inodore, insipide et sans action sur l'économie.

Le bleu de Prusse est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles, les acides faibles. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et il suffit d'ajouter à cette solution une très petite quantité d'eau pour l'en précipiter. Il est aussi soluble dans l'acide oxalique. La dissolution bleue additionnée de gomme sert comme encre bleue. Il se dissout aussi dans une solution de tartrate d'ammoniaque en donnant un liquide violet.

Par l'action de la *chaleur*, le bleu de Prusse dégage de l'acide carbonique, du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique et du carbonate d'ammoniaque. Suivant Thomson, il se dégage aussi de l'azote. On a observé en outre la présence d'une huile jaune, en petite quantité, dans les produits de la distillation.

Lorsqu'on chauffe à *l'air* le bleu de Prusse, il brûle vers 200° en dégageant du cyanhydrate et du carbonate d'ammoniaque et en se transformant en oxyde de fer. D'après Berzélius, on trouve aussi dans le résidu du cyanate de potasse lorsque le bleu employé contenait encore du potassium.

Quand on traite du bleu de Prusse mis en suspension dans de l'eau par un courant de *chlore*, il perd sa teinte bleue, il devient vert et l'eau contient du chlorure ferrique. Lorsqu'on veut ensuite laver le précipité, il redevient bleu. Il en est de même quand, après l'avoir pressé à la trompe, on l'abandonne pendant quelque temps à lui-même.

Le bleu de Prusse au contact du *fer* ou de l'*étain* est transformé en une masse blanche, cyanure ferreux? Le chlorure cuivreux agit de même.

L'*eau* altère le bleu de Prusse, mais seulement en présence de l'air et d'une façon très lente : il se forme du paracyanogène et de l'oxyde ferrique (Berzélius).

L'*hydrogène sulfuré* décompose le bleu de Prusse en mettant en liberté du soufre et en donnant de l'acide ferrocyanhydrique et du cyanure ferreux :

$$Fe^7Cy^9 + 2HS = 2S + H^2FeCy^3 + 6FeCy.$$

Le bleu de Prusse, au contact de l'*acide sulfurique*, devient blanc et forme une masse poisseuse; il ne se forme, dans cette action, ni acide cyanhydrique, ni sulfate de fer. Quand on ajoute ensuite de l'eau à cette matière, le bleu de Prusse se précipite de nouveau sous sa forme ordinaire. L'acide chlorhydrique dissout d'abord le bleu de Prusse; mais la solution s'altère à la longue et il se forme du chlorure ferrique et de l'acide ferrocyanhydrique. A chaud, l'acide sulfurique décompose le bleu de Prusse en l'oxydant pendant qu'il passe lui-même à l'état d'acide sulfureux. L'acide azotique a une action analogue, à chaud aussi.

L'*ammoniaque* agit sur le bleu de Prusse de deux façons différentes : tout

d'abord elle s'unit avec lui pour former un composé que nous décrirons plus loin, puis au contact d'un excès d'alcali ce composé est lui-même détruit.

Les *alcalis* agissent sur le bleu de Prusse en le décomposant en oxyde de fer et en ferrocyanure. Cette réaction est très nette avec la potasse. Avec la chaux et la baryte, elle a lieu également, mais il se produit aussi au contact d'un excès de ces corps des composés basiques peu étudiés. Quand on fait bouillir de l'oxyde de plomb (minium) avec du bleu de Prusse, il se forme du ferricyanure de potassium, du ferrocyanure de plomb et de l'oxyde de fer. Avec l'oxyde de mercure on obtient du cyanure de mercure et de l'oxyde ferrosoferrique. Les carbonates alcalins se comportent comme les alcalis, mais la réaction est en général plus lente. Les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane et de magnésie décomposent le bleu de Prusse lorsqu'on les fait bouillir pendant quelque temps dans de l'eau en présence de ce corps (Scheele). D'après Bette, les carbonates de baryte et de strontiane ne le décomposent pas.

Le *trisulfure de potassium* donne avec le bleu de Prusse du sulfure de fer et du sulfocyanate de potasse. L'azotate d'argent décompose le bleu de Prusse avec l'aide de la chaleur. Il se forme du cyanure d'argent, de l'azotate de fer, de l'oxyde de fer et il se dégage du bioxyde d'azote.

Bleu de Prusse ammoniacal ou ferrocyanure ammoniaco-ferrique (de ferricum et de ferricammonium). — Ce composé a pour formule $Fe^7Cy^9 3AzH^3 + 9HO$, que l'on peut écrire ainsi, si l'on veut : $(AzH^3Fe_2)(Fe\frac{2}{3})(FeCy^3)$. C'est le premier produit qui se forme dans l'action de l'ammoniaque sur le bleu de Prusse ; mais on n'obtient ainsi qu'un mélange de ce corps et d'oxyde de fer. Pour l'avoir pur, on dissout du fil de clavecin dans de l'acide chlorhydrique, puis on neutralise la liqueur avec de l'ammoniaque ; on la filtre alors en ayant soin que la douille de l'entonnoir plonge dans une solution de ferrocyanure de potassium. Il se forme un précipité blanc qui est, d'après Monthiers[1], un cyanure ferreux ammoniacal. Ce corps exposé à l'air absorbe de l'oxygène, dégage une partie de son ammoniaque et donne de l'oxyde de fer suivant la réaction : $9(FeCy,AzH^3,HO) + 3O = Fe^7Cy^9, 3AzH^3, 9HO + 6AzH^3 + Fe^2O^3$. Pour séparer alors l'oxyde de fer du composé que l'on veut obtenir, on le met à digérer pendant quelque temps avec du tartrate d'ammoniaque vers 60 ou 80° ; ce sel dissout l'oxyde de fer et laisse le bleu de Prusse ammoniacal sous forme d'une poudre d'un bleu légèrement violet. Ce corps chauffé dégage de l'acide cyanhydrique sans ammoniaque à partir de 100° et jusque vers 160°. Quand on le calcine, il laisse de l'oxyde de fer. A la température ordinaire, l'oxyde de mercure le décompose lentement ; mais cette décomposition se fait de suite quand on chauffe. Les alcalis le décomposent en mettant en liberté de l'ammoniaque et de l'oxyde de fer ; l'ammoniaque le décompose à la longue en oxyde de fer et ferrocyanure d'ammonium. Les acides agissent sur lui comme sur le bleu de Prusse ordinaire, mais plus lentement. Ce qui le distingue surtout de ce corps, c'est qu'il est insoluble dans le tartrate d'ammoniaque.

Ferrocyanure ferrico-potassique. — On pourrait placer ici l'étude d'un

1. Monthiers, *Comptes rendus*, t. XX, p. 435.

composé qui a pour formule brute $KFe^4Cy^6 + \frac{9}{2}HO$ et qui peut être envisagé soit comme du ferrocyanure ferrico-potassique $(FeCy^3)^2 \left\{ \begin{matrix} KFe_{\frac{2}{3}} \\ Fe_{\frac{2}{3}}{}^2 \end{matrix} \right.$, soit comme du ferricyanure ferrosopotassique $KFe^2(Fe^2Cy^6)$. C'est à ce dernier point de vue que nous l'étudierons (voir ferricyanure ferroso-potassique).

Ferrocyanure ferroso-potassique. — Il a pour formule $KFe(FeCy^3)$. C'est le composé blanc insoluble qui se forme quand on décompose le cyanure jaune par l'acide sulfurique étendu dans la préparation de l'acide cyanhydrique par le procédé de Pessina. Suivant Williamson, ce composé blanc a pour formule $KFe(FeCy^3)$, et suivant Wirouboff $K^4Fe^6(FeCy^3)^5$. Ce serait, suivant cet auteur, le même composé que celui qu'on obtient par la précipitation du ferrocyanure de potassium par un sel ferreux. Ce composé blanc bleuit très rapidement à l'air. Pour l'avoir bien incolore, le meilleur procédé consiste à chauffer en vase clos des fils de fer et de l'acide sulfureux en dissolution, et avec la liqueur ainsi obtenue (mélange de sulfite et d'hyposulfite de fer) à précipiter du ferrocyanure de potassium.

Bleu de Prusse soluble. — Lorsqu'on prépare du bleu de Prusse en précipitant un sel ferrique par un excès de ferrocyanure de potassium et qu'on lave à l'eau le précipité bleu obtenu, la liqueur qui passe à travers le filtre ne tarde pas à se colorer en bleu, parce qu'elle dissout un composé contenant du potassium; c'est le bleu de Prusse soluble. Berzélius et Robiquet l'ont considéré comme une combinaison de bleu de Prusse et de ferrocyanure de potassium. Ce n'est pas l'avis de Kékulé, parce que ce composé est insoluble dans l'eau contenant du ferrocyanure de potassium. Il considère le bleu soluble comme du ferricyanure ferroso-potassique $(Fe^2Cy^6)Fe^2K$. Suivant Wyrouboff, c'est un ferrocyanure ferrico-potassique ayant pour formule $Fe_{\frac{2}{3}}{}^9K^3(FeCy^3)^6$.

Cette dissolution donne avec divers sels métalliques des composés auxquels Wyrouboff donne les formules suivantes :

$(FeCy^3)^2 FeZn^4$	ou	$(Fe^3Cy^6) Zn^4$
$(FeCy^3)^2 FeCu^4$	—	$(Fe^3Cy^6) Cu^4$
$(FeCy^3)^2 Fe^2Cd^3$	—	$(Fe^3Cy^6) FeCd^3$
$(FeCy^3)^2 Fe^2Cr^2$	—	$(Fe^3Cy^6) Fe(Cr\frac{2}{3})^3$
$(FeCy^3)^2 Fe^2CuK^2$	—	$(Fe^3Cy^6) FeCuK^2$
$(FeCy^3)^2 Fe^2Pb^4$	—	$(Fe^3Cy^6) FePb$
$(FeCy^3)^2 Fe^2MnK$	—	$(Fe^3Cy^6) FeMnK$
$(FeCy^3)^2 Fe^2NiK$	—	$(Fe^3Cy^6) FeNiK$

Les formules de ces corps ne répondent ni aux ferrocyanures ni aux ferricyanures. Wyrouboff admet que ces corps sont de la forme $(Fe^3Cy^6)M^4$.

Ferrocyanure de plomb. — On obtient ce composé sous forme d'un précipité blanc en traitant le nitrate de plomb par le ferrocyanure de potassium. Ce composé lavé, puis séché, contient encore 3 équivalents d'eau $Pb^2FeCy^3,3HO$. Quant à la pureté du produit, suivant Gay-Lussac, on ne peut le débarrasser du ferrocyanure de potassium qu'il contient; au contraire, Berzélius indique qu'on peut l'obtenir

pur par un lavage prolongé. Ce composé perd son eau à une température peu élevée. Chauffé au rouge, à l'abri du contact de l'air, il dégage de l'azote et laisse un mélange de carbure de fer et de plomb qui prend feu lorsqu'on le chauffe à l'air. Parmi les produits de décomposition du sel hydraté, on trouve aux premiers moments du cyanogène et du cyanhydrate d'ammoniaque; puis à une température plus élevée il y a un dégagement d'azote. Le composé qui reste dans la cornue et qui est pyrophorique est un mélange de carbures de plomb et de fer et de paracyanogène.

L'acide sulfurique dissout en petite quantité le ferrocyanure de plomb; l'addition d'une petite quantité d'eau précipite ensuite ce corps de sa dissolution. Il se forme du sulfate de plomb avec production d'acide ferrocyanhydrique lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique étendu; l'acide sulfhydrique en dissolution agit d'une façon analogue. A l'état gazeux il décompose le ferrocyanure de plomb en sulfure de plomb, sulfure de fer et acide cyanhydrique.

Ferrocyanure de cobalt. — C'est un précipité bleu pâle qui se produit lorsqu'on précipite un sel de cobalt par du ferrocyanure de potassium. Il s'altère rapidement à l'air en devenant rouge; on peut lui enlever une grande partie de l'eau qu'il contient; il est difficile toutefois de le faire sans le décomposer un peu, et après cette opération la matière est devenue verdâtre. Chauffé à 360°, l'eau qui se dégage contient un peu de cyanhydrate d'ammoniaque. Il se décompose ensuite à une plus haute température en dégageant de l'azote et laissant une masse noire, contenant du fer, du cobalt et du charbon. Il se dissout en vert dans l'ammoniaque, en violet dans le carbonate d'ammoniaque.

L'acide sulfurique dissout ce corps en formant même avec lui une véritable combinaison, qui se dépose après quelques heures de cette solution sous forme d'une poudre grenue et rosée. Lorsqu'on traite la dissolution sulfurique par l'eau, il se précipite du ferrocyanure gris rougeâtre. Les cristaux traités par l'eau directement abandonnent leur acide sulfurique et passent du rose au vert, puis au gris rouge, couleur du ferrocyanure de cobalt.

D'après M. Wyrouboff, on obtient le composé $KCoFeCy^3$ violet foncé et le composé $Co^{10}K^5(FeCy^3)^8,28HO$ gris rosé par l'action du cyanure jaune (le second s'obtenant quand on a un excès de sel de cobalt), et avec l'acide ferrocyanhydrique on obtient le composé $Co^2FeCy^3 7HO$ vert émeraude et le composé $Co^7(FeCy^3)^4 22HO$ gris verdâtre, celui-ci en présence d'un excès de sel de cobalt.

Ferrocyanure de nickel. — C'est un précipité vert-pomme que l'on obtient par la précipitation des sels de nickel par le ferrocyanure de potassium. Par ce procédé on obtient, d'après Wyrouboff, le composé $NiKFeCy^3 3HO$, qui est gris rosé, et le composé $Ni^6K^3(FeCy^3)^4,15HO$, qui est vert clair, avec un excès de cyanure jaune. Ce précipité floconneux se dissout dans l'ammoniaque en formant une solution rouge qui dépose avec le temps de petites lamelles cristallines de la même couleur. Il est insoluble dans les sels ammoniacaux. Mais ce composé ainsi préparé n'est pas pur; il contient toujours du ferrocyanure de potassium entraîné. Le meilleur procédé pour l'avoir pur consiste à faire bouillir le ferrocyanure ammoniacal de nickel dont nous parlons plus loin. Ce composé peut être obtenu exempt de potassium; par

l'ébullition il perd toute son ammoniaque et il ne reste que du ferrocyanure de nickel pur.

Avec un excès de sel de nickel et de l'acide ferrocyanhydrique on obtient, suivant Wyrouboff, Ni^2FeCy^3 11 ou 14HO, et avec un excès d'acide on obtient $Ni^7(FeCy^3)^4$ 47 HO.

Ferrocyanure ammoniacal de nickel. — On peut le préparer en dissolvant dans l'ammoniaque le composé précédent ; mais il contient alors du potassium. Il vaut mieux précipiter un sel de nickel additionné d'une grande quantité d'ammoniaque par du ferrocyanure de potassium. Lorsque ce corps a été séché, il se conserve bien ; au contraire, s'il est humide il perd de l'ammoniaque. A l'ébullition cette décomposition est rapide et nous avons vu qu'on l'utilisait pour préparer le ferrocyanure de nickel. L'action des acides se porte d'abord sur l'ammoniaque dont ils s'emparent, laissant le ferrocyanure inaltéré si ce sont des acides faibles ; il est aussi décomposé si l'acide est fort. Reynoso[1], qui a étudié ce composé, lui donne pour formule $5AzH^3Ni^2FeCy^3, 4HO$.

Il a obtenu aussi un autre composé ayant pour formule $2AzH^3Ni^2FeCy^3 4HO$. Ce composé se dissout dans l'ammoniaque en donnant le composé précédent. On le prépare en ajoutant du ferrocyanure de potassium à une solution ammoniacale d'azotate de nickel. C'est un précipité vert foncé ; il résiste plus que le précédent à l'action des acides ; la chaleur le décompose en mettant en liberté de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque.

Suivant Gintl[2], lorsqu'on dissout du ferrocyanure de nickel dans un excès d'ammoniaque, on obtient un composé qui a pour formule : $Ni^2FeCy^3, 6AzH^3, 9HO$. Lorsqu'on l'expose à l'air, il perd une certaine quantité d'ammoniaque en se transformant dans le composé vert $Ni^2FeCy^3, AzH^3, 9HO$. A 100°, ce corps perd une partie de son eau en donnant un composé brun foncé $Ni^2FeCy^3, AzH^3, 4HO$. On ne peut lui enlever une plus grande quantité d'eau sans le décomposer complètement. On obtient le même composé en laissant le premier corps sous une cloche en présence d'acide sulfurique qui absorbe à la fois de l'ammoniaque et de l'eau. Gintl a obtenu aussi un composé intermédiaire en chauffant le premier corps dans un courant de gaz ammoniac, vers 100° ; il se forme dans ces conditions le composé :

$$Ni^2FeCy^3 4AzH^3, 4HO.$$

Ferrocyanure cuivreux. — Une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux est précipitée en blanc par le ferrocyanure de potassium ; il est soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans les sels ammoniacaux. Au contact de l'oxygène de l'air ou plus rapidement sous l'influence des agents oxydants tels que l'eau de chlore, il se transforme en ferrocyanure cuivrique rouge.

Ferrocyanure cuivrique. — C'est un précipité pourpre que l'on obtient par l'action du ferrocyanure de potassium sur les sels cuivriques. En solution très

1. Reynoso, *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXX, p. 252.
2. Gintl, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. IV, p. 525.

étendue il ne se forme pas de précipité, mais la solution est colorée en rouge. Préparé de cette façon il contient toujours une certaine quantité de ferrocyanure de potassium qu'on ne peut lui enlever par lavage. Pour l'avoir on doit, suivant Rammelsberg, précipiter le sulfate de cuivre par l'acide ferrocyanhydrique ; le produit séché sur l'acide sulfurique a alors pour composition $Cu^2FeCy^3 + 7HO$; Monthiers lui donne la formule $Cu^2FeCy^3 + 9HO$. Quant aux précipités qui contiennent du potassium, on leur a assigné diverses formules ; on obtiendrait, suivant Mosander, avec un excès de ferrocyanure de potassium, le ferrocyanure double de cuivre et de potassium $KCuFeCy^3$. Rammelsberg lui donne la formule $KCu^2Fe^2Cy^5 2HO$. Le composé obtenu avec un excès de sel cuivrique serait, suivant lui :

$$Cu^2FeCy^3,K^2FeCy^3,2HO + 9(Cu^2FeCy^3,7HO).$$

Suivant Williamson, lorsqu'on traite le précipité contenant du potassium par l'hydrogène sulfuré, qu'on ajoute de l'éther et de l'acide chlorhydrique, il se précipite un corps analogue à l'acide ferrocyanhydrique et qui a pour formule $H^7KFe^4Cy^{12}$.

Ce corps peut perdre une partie de son eau, mais non la totalité, sans se décomposer. Le résidu contient 1 équivalent de fer pour 2 de cuivre mélangés ou unis à quatre équivalents de carbone. Il est un peu soluble dans l'acide sulfurique; l'eau le précipite de cette dissolution. Il donne avec la potasse les produits ordinaires de la décomposition des ferrocyanures : du ferrocyanure de potassium et l'hydrate d'oxyde cuivrique.

Ferrocyanure ammoniacal de cuivre. — On connaît deux combinaisons du ferrocyanure de cuivre avec l'ammoniaque ; il se combine soit avec 2, soit avec 4 équivalents d'ammoniaque.

Le ferrocyanure ammoniacal de cuivre a pour formule $2AzH^3,Cu^2FeCy^3,HO$. La solution ammoniacale d'oxyde cuivreux est précipitée par le ferrocyanure de potassium sous forme d'une poudre blanche qui jaunit à l'air ; si on la lave avec de l'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique, elle se convertit bientôt en ferrocyanure de cuivre rouge. Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par l'ammoniaque, puis qu'on ajoute une nouvelle quantité de ce corps pour dissoudre le précipité formé, on obtient une solution qui précipite en vert olive par le ferrocyanure de potassium. Lorsqu'on chauffe cette dissolution, il se dépose de petits cristaux d'un brun jaunâtre auxquels une dissolution faible d'acide chlorhydrique enlève de l'ammoniaque en donnant du ferrocyanure de cuivre. Cette réaction a lieu aussi à la température ordinaire, mais elle est alors plus lente. Monthiers, qui a analysé ce corps, le prépare au moyen du ferrocyanure de potassium et d'azotate ammoniacal de cuivre. Le précipité ainsi obtenu est jaune, inaltérable à 100°, mais déjà vers 130° il dégage de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque. Ce composé ne perd pas son eau dans le vide. Bunsen lui assigne la même composition, sauf pour la quantité d'eau qu'il trouve être seulement un demi-équivalent.

Ferrocyanure biammoniacal de cuivre. — Il a pour formule $4AzH^3,Cu^2FeCy^3,HO$. Lorsqu'on met à digérer du ferrocyanure de cuivre dans de l'ammoniaque il devient vert et prend un aspect cristallin ; si on le traite alors par l'eau, celle-ci dissout de l'ammoniaque et le corps reprend son apparence primitive.

Le ferrocyanure de cuivre absorbe le gaz ammoniac (un équivalent en absorbe quatre). Cette absorption a lieu avec un grand dégagement de chaleur; en même temps de l'eau se dégage et il ne reste qu'un équivalent d'eau fixé sur la combinaison. D'ailleurs ce composé est peu stable ; il se dissocie et reprend sa teinte jaune primitive quand on l'abandonne à l'air.

Ferrocyanure double de cuivre et de potassium. — Ce composé a pour formule $KCuFeCy^3$. Il se forme lorsqu'on met en présence une petite quantité d'un sel cuivrique avec un excès de ferrocyanure de potassium. Le précipité est brun au début; il devient rapidement rouge. Il est décomposé par l'eau bouillante en presque totalité ; l'eau froide ne le dissout pas.

M. Woufor[1] a trouvé dans un bain ayant servi à des opérations électrométalliques des cristaux d'un brun rouge ayant pour composition $3KCy,2FeCy,2Cu^2Cy + 10HO$.

Ferrocyanure de mercure. — Ce composé paraît ne pas avoir été obtenu. Voici quelques expériences de Rammelsberg, d'Ittner et de Wittstein à ce sujet.

Le cyanure double de potassium et de mercure donne avec les sels ferreux un précipité brun jaunâtre qui verdit à l'air.

Ittner a obtenu par l'action du ferrocyanure de potassium sur le nitrate mercureux un mélange de mercure et de protocyanure de fer. Avec le bichlorure de mercure Berzélius a obtenu par l'action du ferrocyanure de potassium un précipité blanc qui, traité par l'eau bouillante, lui cède du cyanure de mercure et laisse un résidu de protocyanure de fer. Suivant Ittner, ce précipité n'est autre chose que du cyanure de fer impur. Wittstein a obtenu avec le nitrate mercurique un résultat analogue.

Les résultats trouvés sont, on le voit, peu concluants. On connaît bien, cependant, une combinaison ammoniacale de ferrocyanure de mercure, mais on ne peut s'en servir pour préparer le ferrocyanure de mercure comme on avait fait avec le ferrocyanure de nickel, parce qu'il se décompose en cyanure de mercure et oxyde de fer.

Ferrocyanure ammoniacal de mercure. — Il a pour formule AzH^3,Hg^2FeCy^3,HO. On précipite par le ferrocyanure de potassium un mélange refroidi d'azotate mercurique, d'azotate d'ammoniaque et d'ammoniaque. A la température ordinaire il se dépose un peu de mercure réduit, aussi doit-on refroidir le vase où l'on fait l'opération. La liqueur doit avoir en outre un certain degré de concentration : trop concentrée, il y a un dépôt de mercure réduit; trop diluée, le composé ne se forme pas ; il est, en effet, assez facilement décomposable par l'eau. Le précipité ainsi formé est cristallin; on le lave avec une dissolution concentrée et froide d'ammoniaque. Ces cristaux exposés à l'air perdent une partie de leur ammoniaque; ils deviennent bleus peu à peu. Chauffés à l'abri de l'air, ils se décomposent en mercure, cyanhydrate d'ammoniaque et oxyde de fer. Ils brûlent à l'air. L'eau bouillante décompose rapidement ce corps en cyanure de mercure, ammoniaque et oxyde de fer. Les acides étendus donnent avec ce corps du bleu de Prusse; ils se dissolvent

1. Woufor, *J. of the Chem. Soc.*, t. XV, p. 357.

dans l'acide sulfurique en donnant une combinaison de cyanure de mercure et d'acide sulfurique.

Ferrocyanure d'argent. — C'est le précipité blanc que l'on obtient quand on précipite un sel d'argent par le ferrocyanure de potassium ; il bleuit à l'air à la température ordinaire ; cette altération est plus rapide en chauffant. L'acide sulfurique le dissout en laissant un résidu jaune ; la solution dépose bientôt du sulfate d'argent. L'acide chlorhydrique ne le décompose pas. Le cyanure de potassium décompose ce corps en ferrocyanure de potassium et cyanure d'argent qui s'unit à une portion du cyanure de potassium employé.

Ferrocyanure de rubidium[1]. — Ce sont de beaux cristaux jaunes ayant pour formule $Rb^2FeCy^3 + 2HO$. On le prépare au moyen de l'acide ferrocyanhydrique et du carbonate de rubidium. Il cristallise dans le système triclinique (voir fig. 93).

Angles observés.	
mt	119° 38′
mp	104 30
pt	90 35
pi^1	120 49
i^1m	105 30
$C\frac{1}{8}p$	144 34
$c\frac{1}{8}i^1$	120 43

Cyanure ferrique. Fe^2Cy^3. — Ce composé n'est pas connu à l'état libre, il n'a été qu'entrevu. Lorsqu'on traite une solution de ferricyanure de potassium par du perchlorure de fer, il ne se forme pas de précipité, mais la liqueur prend une teinte brune foncée ; on considère cette dissolution comme contenant du cyanure ferrique formé d'après la réaction :

$$K^3Fe^2Cy^6 + Fe^2Cl^3 = 3KCl + 2Fe^2Cy^3.$$

Les agents réducteurs précipitent de cette dissolution du bleu de Prusse. Ce corps se forme aussi, du reste, lorsqu'on veut évaporer la dissolution précédente, même dans le vide et à la température ordinaire. En même temps, du chlore ou du cyanogène se dégage suivant que l'on a mis un excès de sesquichlorure de fer ou de ferricyanure de potassium.

Berzélius indique pour sa préparation l'emploi du ferricyanure de potassium sur le sesquifluorure de fer et de silicium. Tout le potassium est précipité à l'état d'hydrofluosilicate de potasse :

$$K^3Fe^2Cy^6 + Fe^2Fl^3,3SiFl^2 = 2Fe^2Cy^3 + 3(KF,SiFl^2).$$

Le liquide qui baigne le précipité est brun foncé : on ne peut l'évaporer parce qu'il se décompose spontanément en donnant principalement du bleu de Prusse.

Lorsqu'on mélange du cyanure de potassium et du sesquichlorure de fer, il se

1. Piccard *J. für prakt. Chem.*, t, LXXXVI, p. 449.

forme du sesquioxyde de fer qui est précipité, du chlorure de potassium et de l'acide cyanhydrique sont mis en liberté.

D'après ce qui précède, le cyanure ferrique apparaît comme un composé brun soluble et très altérable. Ce serait, au contraire, d'après les expériences de Posselt, une poudre verte, insoluble, n'éprouvant pas de décomposition à 100°. Voici comment il prépare ce corps : Il fait bouillir la dissolution d'acide ferricyanhydrique préparée par le procédé de Gmelin (voir plus loin Acide ferricyanhydrique). Il se dégage de l'acide cyanhydrique et il se dépose une poudre verte qui a pour composition, d'après ses analyses, $Fe^2Cy^3,3HO$. Ce résultat ne s'accorde pas avec les expériences précédentes; c'est peut-être le même composé que le cyanure vert de Pelouze $Fe^3Cy^4,4HO$ que Posselt a obtenu. Il se formerait, dans l'expérience dont nous avons parlé, aux dépens du cyanure ferrique par perte de cyanogène.

Le cyanure ferrique forme avec les cyanures des autres métaux des combinaisons stables, en général bien étudiées, et qui constituent des sels analogues aux ferrocyanures; ils ont pour formule

$$3MCy,Fe^2Cy^3.$$

On peut aussi, comme pour les ferrocyanures, les considérer comme dérivant d'un acide particulier, l'acide ferricyanhydrique ayant pour formule

$$H^3Fe^2Cy^6.$$

Nous avons vu que les données thermiques étaient favorables à cette manière d'envisager les ferricyanures.

Acide ferricyanhydrique. — Ce composé, beaucoup plus instable que l'acide ferrocyanhydrique, n'a pas été obtenu à l'état pur. On peut l'obtenir à l'état de dissolution étendue, mélangée à d'autres corps, mais on n'a pu l'obtenir cristallisé.

Gmelin traite le ferricyanure de plomb par l'acide sulfurique en proportion équivalente; par évaporation, il a obtenu de petites aiguilles, mais en trop petite quantité pour pouvoir les analyser. En réalité, le ferricyanure de plomb, préparé suivant la méthode indiquée par Gmelin, est une combinaison de ferricyanure et d'azotate de plomb, de sorte que lorsqu'on traite ce corps par l'acide sulfurique on a un acide ferricyanhydrique qui se trouve altéré par la présence de l'acide azotique, et les cristaux dont parle Gmelin présentent la réaction des nitroferricyanures avec les sulfures alcalins (Joannis).

Berzélius précipite la majeure partie du potassium, du ferricyanure de potassium, au moyen d'acide hydrofluosilicique, employé en quantité insuffisante. En ajoutant ensuite de l'alcool, il précipite l'excès de ferricyanure de potassium. La liqueur est alors évaporée dans le vide.

Rodgers emploie le ferricyanure de potassium et l'acide tartrique, de façon à précipiter le potassium à l'état de bitartrate de potasse; il opère avec un léger excès de ferricyanure de potassium et ajoute de l'alcool pour rendre la précipitation plus complète.

Données thermiques. — La chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique a été déterminée au moyen de sa chaleur de neutralisation par la potasse et de la

chaleur de formation du ferricyanure de potassium. L'acide ferricyanhydrique qui a servi dans ces déterminations était préparé par l'action du brome sur l'acide ferrocyanhydrique, de sorte que l'on avait un mélange d'acide bromhydrique et d'acide ferricyanhydrique. On a trouvé, pour l'addition des 3 équivalents successifs de potasse à 1 équivalent d'acide ferricyanhydrique, sensiblement le même nombre :

$$H^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.} + KO \text{ diss. dégage } + 14^C,6$$
$$H^2KFe^2Cy^6 \text{ diss.} + KO \text{ diss.} \quad + 14^C,5$$
$$HK^2Fe^2Cy^6 \text{ diss.} + KO \text{ diss.} \quad + 14^C,4.$$

Cela donne pour $H^3Fe^2Cy^6 + 3KO$ diss. $+ 3 \times 14^C,5$.

Deux autres procédés ont donné l'un $3 \times 14^C,3$, l'autre $3 \times 14^C,5$.

Ce nombre donne pour la chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique dissous depuis les éléments

$$H^3 + Fe^2 + Cy^6\text{gaz.} = H^3Fe^2Cy^6 \text{ dissous} \quad + 77^C,4.$$

Si l'on rapproche ce nombre de la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique, on peut calculer la chaleur dégagée par l'union de 1 équivalent d'acide ferricyanhydrique dissous avec 1 équivalent d'hydrogène pour donner 2 équivalents d'acide ferrocyanhydrique.

On a :

$$H^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.} + H = 2H^2FeCy^3 \text{ diss. dégage } + 29^C,2.$$

Si l'on compare ce nombre aux chaleurs de formation de l'acide chlorhydrique dissous $+ 39^C,3$ et de l'acide bromhydrique dissous $+ 29^C,5$, on voit que ce sont des quantités du même ordre de grandeur.

Ferricyanure d'ammonium. — Ce composé a pour formule

$$(AzH^4)^3Fe^2Cy^6 + 6HO.$$

Pour préparer ce corps, on traite une solution de ferrocyanure d'ammonium par un courant de chlore, jusqu'à ce que la transformation soit complète, ce dont on s'assure au moyen d'un sel ferrique (exempt de sel ferreux) qui ne doit plus donner de précipité bleu, mais seulement une coloration brune. La réaction qui a lieu est :

$$2(AzH^4)^2FeCy^3 + Cl = AzH^4Cl + (AzH^4)^3Fe^2Cy^6.$$

La dissolution qui contient le ferricyanure d'ammonium avec du chlorhydrate d'ammoniaque est mise à évaporer lentement. Au bout de quelque temps on laisse refroidir et l'on sépare par un triage à la main les cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque des autres cristaux. On fait ensuite cristalliser de nouveau ces derniers. Ils cristallisent en prismes courts, d'une couleur de rubis, appartenant au système du prisme clinorhombique. On ne peut enlever à ces cristaux l'eau qu'ils contiennent : chauffés à 100°, pendant six heures, ils ne perdent qu'une faible partie de leur poids (2 pour 100); une certaine quantité d'ammoniaque s'est dégagée; le corps n'est plus complètement soluble dans l'eau ; il reste un résidu de bleu de Prusse.

Ferricyanure d'ammonium et de potassium. — Schaller[1] a obtenu le composé $(AzH^4)^2KFe^2Cy^6$ en faisant bouillir 8 parties de ferrocyanure de potassium avec 4p,85 de sulfate d'ammoniaque, dissous dans 10 litres d'eau. On obtient par évaporation de petits prismes solubles à la température ordinaire dans 1p,8 d'eau.

Ferricyanure de potassium. — Ce corps se prépare au moyen du ferrocyanure de potassium sur lequel on fait agir un corps oxydant

$$2K^2FeCy^3 - K = K^3Fe^2Cy^6.$$

En général, c'est le chlore que l'on emploie : on fait arriver un courant de chlore dans une solution de ferrocyanure de potassium en agitant constamment et vérifiant de temps à autre si la transformation est complète au moyen d'un sel ferrique exempt de sel ferreux qui ne doit plus donner de précipité de bleu de Prusse.

Il est important, en effet, de ne pas dépasser ce point, le ferricyanure formé étant à son tour attaqué par un excès de chlore, en donnant principalement du cyanure de Pelouze. On ne peut même éviter complètement cette attaque; il se forme un peu de ce composé avant que tout le ferrocyanure ait été transformé, aux points où le chlore se trouve en excès ; de là la nécessité de bien remuer la masse pendant cette opération. Ce précipité vert ne se dépose qu'extrêmement lentement, aussi les cristaux de ferricyanure de potassium en contiennent presque toujours. On évapore ensuite la liqueur ainsi traitée par le chlore et on la fait cristalliser. Les premiers cristaux qui se déposent sont en aiguilles assez fines; on les lave à l'eau froide et on les fait cristalliser plusieurs fois. Les eaux mères et les eaux de lavage sont de nouveau évaporées et les cristaux traités de même; il se dépose à la fin du chlorure de potassium et quelquefois du ferrocyanure de potassium qui s'est reformé. Posselt a conseillé de traiter les eaux mères contenant du cyanure vert par une petite quantité de potasse qui détruit ce composé, mais le ferricyanure est alors souillé d'une petite quantité de ferrocyanure.

L'action du chlore sur le ferrocyanure de potassium ne se borne pas à le transformer en ferricyanure suivant l'équation

$$2K^2FeCy^3 + Cl = KCl + K^3Fe^2Cy^6.$$

Si l'on pèse en effet le chlore absorbé par une dissolution de ferrocyanure de potassium (employé en excès), et si l'on mesure par un titrage au permanganate la quantité de ferrocyanure transformé, on trouve que le dixième environ du chlore employé a exercé une autre réaction que la réaction principale (Joannis).

Rieckher opère un peu différemment; la solution de ferrocyanure de potassium qui a subi l'action du chlore est évaporée à siccité, puis la masse est reprise par quatre fois son poids d'eau filtrée et évaporée; on se débarrasse ainsi plus facilement du cyanure vert.

Kolbe a proposé l'emploi du chlorate de potasse mélangé d'un peu d'acide chlorhydrique sur le ferrocyanure de potassium.

1. Schaller, *Bull. Soc. Chim.*, t. II, p. 93.

Il se forme aussi du ferricyanure de potassium, quand on électrolyse une dissolution de ferrocyanure; il s'en forme aussi par l'action de l'ozone.

Le brome transforme aussi le ferrocyanure de potassium en ferricyanure et l'action est plus régulière qu'avec le chlore; si l'on mêle une dissolution de deux équivalents de ferrocyanure de potassium avec de l'eau bromée contenant juste un équivalent de brome, on trouve que la transformation en ferricyanure est complète, ce que l'on ne trouve pas avec le chlore. (Joannis.)

L'iode n'agit que peu sur le ferrocyanure. Quand à une dissolution de ce sel on ajoute goutte à goutte une solution d'iode, les premières gouttes seules sont décolorées, ce qui indique une légère action. Cette réaction d'ailleurs répond à une absorption de chaleur, aussi n'a-t-elle pas lieu. Au contraire, la réaction inverse se produit, non pas exactement en totalité, mais presque, du moins avec les sels de potassium. Avec les sels de zinc cette réaction inverse est complète. Si on traite le ferricyanure de zinc par un mélange de sulfate de zinc et d'iodure de potassium, il se forme du ferrocyanure de zinc et il se dépose de l'iode suivant la réaction :

$$Zn^3Fe^2Cy^6 + KI + ZnO,SO^3 = 2Zn^2FeCy^3 + KO,SO^3 + I.$$

Cette réaction est complète et a été utilisée pour le dosage volumétrique des ferricyanures (Mohr) et pour déterminer la chaleur de formation du ferricyanure de potassium. (Joannis.)

On peut aussi préparer le ferricyanure de potassium par l'action du bleu de Prusse sur le mélange de chlorure et d'hypochlorite de potasse que l'on obtient par l'action du chlore sur la potasse. Mais le ferricyanure ainsi formé se trouve en présence d'une plus grande quantité de sels potassiques et son lavage est plus difficile. (Kramer.)

Williamson propose l'action d'une solution de ferrocyanure de potassium sur le ferricyanure double de fer et de potassium $KFe^2Fe^2Cy^6$ (voir plus loin). Il se forme un dépôt blanc et la liqueur contient du ferricyanure de potassium. Le dépôt formé peut être revivifié et servir à transformer une nouvelle quantité de cyanure jaune en cyanure rouge.

Propriétés physiques. — Le ferricyanure de potassium est un corps rouge cristallisé dans le système monoclinique.

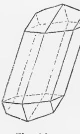


Fig. 94.

Ces cristaux sont anhydres; ils ont pour densité 1.845 (Wallace) leur réaction est neutre. Ils se dissolvent facilement dans l'eau; leur solution est jaune pur

quand elle est étendue brune tournant au rouge lorsqu'elle est concentrée. Une partie de ce sel se dissout dans

3p,03	d'eau à la température de	4°,4
2, 73		10, 0
2, 54		15, 6
1, 70		37, 8
1, 29		100, 0
1, 22		104, 0

La densité de la solution, saturée à 15°,6, est de 1,178.

Propriétés chimiques. — Ce corps chauffé en vase clos décrépite, se change en une poudre grise et donne un dégagement de cyanogène et d'azote; la masse qui reste contient du fer, du charbon, du cyanure et du ferrocyanure de potassium. Il s'est formé en même temps un peu de bleu de Prusse; calciné au contact de l'air, il dégage encore du cyanogène et il reste surtout du sesquioxyde de fer dans la masse avec du cyanure de potassium. Un mélange de ferricyanure de potassium et d'azotate d'ammoniaque détone avec un fort bruit lorsqu'on le chauffe. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution de ferricyanure de potassium pendant quelque temps, il se régénère une portion de ferrocyanure.

Un courant électrique décompose cette solution ; il se forme du ferrocyanure de potassium au pôle négatif.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers une solution aqueuse, il se dégage du chlorure de cyanogène; il se forme en même temps du chlorure de potassium et le cyanure vert de Pelouze; il se forme aussi dans ces conditions de l'acide cyanhydrique. La liqueur brunit pendant cette action et le cyanure vert ne se dépose qu'après longtemps; ce dépôt est plus rapide si on porte la liqueur à l'ébullition. Le brome agit de même.

Certains agents désoxydants paraissent agir sur le ferricyanure de potassium en le ramenant à l'état de ferrocyanure; ce sont l'acide phosphoreux et les hypophosphites, l'acide sulfureux, les sulfites, les hyposulfites (Diehl) et le phosphore dont l'action est assez lente. Mais cette réduction paraît incertaine : pour la constater on remarque que la liqueur traitée par ces corps donne un précipité de bleu de Prusse avec les sels ferriques; ceci peut s'expliquer par la formation de ferrocyanure de potassium, mais on peut dire aussi que le sel ferrique est réduit par les corps ajoutés au ferricyanure et que c'est le sel ferreux ainsi formé qui donne avec le ferricyanure inaltéré le précipité bleu que l'on remarque. Il est vrai que dans ces deux cas, le précipité bleu n'a pas la même composition, mais cette question n'a pas été examinée.

Lorsqu'on met du fer en suspension dans une dissolution de ferricyanure de potassium, il se forme à sa surface un cyanure bleu. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution avec du fer, il se forme un précipité qui passe du bleu au vert, puis au gris et au gris blanchâtre. Cette masse, exposée à l'air, devient bleue; en même temps, la solution s'est à peu près décolorée; elle contient alors du ferrocyanure de potassium.

Le zinc a une action analogue; il agit un peu moins rapidement que le fer, il

donne lieu, dans les solutions exposées à l'air, à un dépôt blanc; en même temps, la liqueur contient du ferrocyanure de potassium; l'antimoine, le bismuth, l'étain, l'arsenic agissent de même; le cadmium, le cuivre, le mercure et l'argent produisent aussi du ferrocyanure de potassium, mais beaucoup plus lentement.

L'acide sulfhydrique décompose le ferricyanure de potassium en ferrocyanure, acide ferrocyanhydrique et soufre suivant la formule :

$$2K^3Fe^2Cy^6 + 2HS = 3K^2FeCy^3 + H^2FeCy^3 + 2S.$$

L'acide sélénhydrique, tellurhydrique, l'hydrogène arsénié, phosphoré ou antimonié agissent d'une façon analogue; il se forme du ferrocyanure de potassium.

L'acide azotique dissout les cristaux de ferricyanure de potassium comme il fait avec le ferrocyanure, en donnant une solution brune; elle laisse déposer de l'azotate de potasse et du nitroferricyanure de potassium. Avec l'acide sulfurique, les cristaux de ferricyanure de potassium se colorent en jaune et communiquent cette couleur à l'acide; en chauffant un peu, la masse devient blanc bleuâtre; à une température plus élevée, il se dégage des gaz combustibles (acide cyanhydrique, oxyde de carbone) et il se forme du sulfate de potasse et du sulfate ferrique. Suivant Williamson, l'acide sulfurique donne avec la solution de ferricyanure de potassium un précipité vert de cyanure ferrique, et en présence d'un excès d'acide, ce composé devient bleu et en même temps il se forme de l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique comme la plupart des acides donnent un précipité de bleu de Prusse et un dégagement d'acide cyanhydrique lorsqu'on les chauffe avec une dissolution de ferricyanure de potassium.

L'ammoniaque donne avec le ferricyanure de potassium du ferrocyanure de potassium et d'ammonium; en même temps il se dégage de l'azote :

$$6K^3Fe^2Cy^6 + 8AzH^3 = 9K^2FeCy^3 + 3(AzH^4)^2FeCy^3 + 2Az.$$

La potasse agit à chaud sur les dissolutions concentrées de ferricyanure de potassium en le transformant en ferrocyanure; il se dépose en même temps du bleu de Prusse et il se dégage du cyanogène; quand on fait bouillir du ferricyanure de potassium avec de l'oxyde de mercure, il se forme du cyanure de mercure, de la potasse est mise en liberté ainsi que du sesquioxyde de fer, qui retient de petites quantités de potassium et de cyanogène. Les oxydes métalliques, susceptibles d'être suroxydés, transforment le ferricyanure en ferrocyanure, en présence de la potasse. Telle est l'action de l'oxyde de plomb :

$$K^3Fe^2Cy^6 + KO + PbO = 2K^2FeCy^3 + PbO^2.$$

Il se forme de même, avec l'oxyde manganeux, soit le bioxyde, soit l'oxyde manganomanganique, suivant les proportions relatives d'oxyde et de ferricyanure; celui-ci est en même temps ramené à l'état de ferrocyanure. Les sels stanneux, additionnés de potasse, agissent de même. Les oxydes de cobalt et de nickel sont sans action; les sels d'or et d'argent employés avec la potasse ne donnent pas de ferrocyanure, mais du sesquioxyde de fer et des cyanures doubles d'or et de potassium ou d'argent et de potassium.

Lorsqu'on ajoute du chlorure ferreux à une dissolution de ferricyanure, il se forme du ferrocyanure et du chlorure de potassium, pendant qu'il se dépose du

bleu de Prusse. L'iodure de potassium donne un peu de ferrocyanure avec mise en liberté d'iode ; la liqueur précipite en bleu par les sels ferriques.

Avec la plupart des sels métalliques, le ferricyanure de potassium donne un précipité de ferricyanure insoluble ; il est rare que ce précipité soit exempt de potassium.

Un certain nombre de substances organiques donnent du ferrocyanure de potassium en présence du ferricyanure. Telles sont : les acides formique, acétique, tartrique, citrique, urique, la créosote, la cinchonine, la morphine, le sucre. L'éther ou l'alcool n'agissent pas sur le ferricyanure pur ; ils donnent du bleu de Prusse en présence de l'azotate ferrique. L'acide oxalique ne se comporte pas comme les autres acides. Non seulement il ne donne pas même à l'ébullition de précipité bleu avec les sels ferriques, mais il empêche même l'action de l'acide hypoazotique, de l'hydrogène phosphoré, de l'acide urique et du sucre. Si on neutralise l'acide oxalique par la potasse, on obtient alors avec ces divers corps du bleu de Prusse et l'oxalate est transformé en carbonate.

Données thermiques. — La chaleur de formation du ferricyanure de potassium a été déterminée par plusieurs méthodes (Joannis) : action du chlore, du brome sur le ferrocyanure de potassium, du brome sur l'acide ferrocyanhydrique ; de l'acide iodhydrique sur le ferricyanure de zinc. La moyenne adoptée est $+\ 278^{C},7$ pour la chaleur de formation depuis les éléments :

$$K^3 + Fe^2 - Cy^6 = K^3FeCy \left\{ \begin{array}{l} \text{solide } + 278^{C},7 \\ \text{dissous} + 264^{C},3. \end{array} \right.$$

La réaction $K + K^3Fe^2Cy^6$ sol. $= 2K^2FeCy^3$ solide dégage $+ 86^{C},5$, nombre voisin des chaleurs de formation du bromure et de l'iodure de potassium $K + Br$ liquide $= KBr$ solide $+ 96^{C},4$ ($K + I$ solide $= KI$ solide $+ 80^{C},0$).

Ferricyanure de sodium, $Na^3Fe^2Cy^6 + 2HO$. — Telle est la formule donnée par Bette, qui a analysé ce corps en y dosant seulement le sodium et le fer ; Gmelin croit plus probable la formule $Na^3Fe^2Cy^6 + 3HO$. On le prépare au moyen du ferrocyanure de sodium et du chlore. Les précautions à employer sont les mêmes dans l'action du chlore et dans la purification (voir Ferricyanure de potassium) : Bette indique l'emploi de l'alcool ajouté aux dissolutions que l'on évapore ; on aurait ainsi plus facilement un produit pur.

Ce corps est en cristaux rouges, ayant la forme d'un prisme droit, modifié par des troncatures sur les arêtes latérales. Pulvérisé, c'est une poussière jaune. Il fond vers 50°, suivant Kramer.

Lorsqu'on chauffe ces cristaux ils décrépitent, deviennent verts et se décomposent. Ce composé, traité par l'acide sulfurique, change de couleur ; il devient jaune pâle puis bientôt blanc bleuâtre ; il se forme en même temps du sulfate de fer et de soude. Ce sel est déliquescent, il se dissout à la température ordinaire dans $5^{p},3$ d'eau et dans $1^{p},25$ d'eau bouillante.

Ferricyanure de potassium et de sodium, $K^3Na^3Fe^4Cy^{12}$. — Ce composé, cristallisé en petits cubes que l'on obtient en laissant cristalliser un mélange d'une

solution de ferricyanure de potassium et de sodium, est anhydre. Il se décompose lorsqu'on le chauffe, mais sans dégager de vapeur d'eau. Dans une expérience, Laurent a obtenu avec la même solution des cristaux hydratés paraissant appartenir au système du prisme hexagonal (les angles des faces latérales étaient voisins de 120°). Ces cristaux redissous ont donné de petits cristaux cubiques anhydres. Les cristaux hydratés ne perdaient pas leur eau à 100°; mais à une température plus élevée, les cristaux décrépitent et l'eau se dégage; ils répondent à la formule $K^3Na^3Fe^4Cy^{12},12HO$.

Ferricyanure de baryum et de potassium. — Ce composé a pour formule $KBa^2Fe^2Cy^6 + 6HO$; on prépare ce composé au moyen du ferrocyanure double de baryum et de potassium, en y faisant passer un courant de chlore jusqu'à ce que la dissolution conserve l'odeur de ce gaz; on la chauffe alors pour chasser l'excès de chlore, on ajoute un peu d'alcool à la liqueur et on laisse refroidir. Les cristaux qui se déposent sont purifiés par une nouvelle cristallisation. Ce sont des prismes à six pans, d'un brun très foncé. Ils sont inaltérables à l'air, assez solubles dans l'eau, très peu dans l'alcool.

Ferricyanure de calcium, $Ca^3Fe^2Cy^6 + 10HO$. — Ce composé se forme par l'action ménagée du chlore sur une dissolution de ferrocyanure de calcium. Il cristallise en fines aiguilles; elles perdent leur eau quand on les chauffe et se décomposent en même temps en donnant de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque. Ces cristaux sont déliquescents, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. Suivant Gmelin, ce composé contiendrait 12 équivalents d'eau.

Ferricyanure de magnésium. — Ce composé est peu étudié; on a décrit une masse brune obtenue lorsqu'on évapore une solution de ferrocyanure de magnésium, traitée par le chlore. Mais ce produit analysé ne paraît pas pur : le rapport du fer au magnésium a été trouvé de 1.34 au lieu de 1.55; le composé contenait un excès de magnésium.

Ferricyanure de cérium, $Ce^3Fe^2Cy^6,8HO$. — Il s'obtient par double décomposition entre l'azotate céreux et le ferricyanure de potassium, après addition d'une petite quantité d'alcool.

Ferricyanure de vanadium (?) — Le ferricyanure de potassium donne avec les sels de vanadium un précipité vert gélatineux. (Berzélius.)

Ferricyanure d'urane (?) — Ce composé aurait pour formule $3U^2O^2CyFe^2Cy^3$, il se forme dans l'action du ferricyanure de potassium sur le chlorhydrate d'urane.

Ferricyanure de manganèse, $Mn^3Fe^2Cy^6$. — Il se précipite des flocons déliés, brunâtres, lorsqu'on traite un sel manganeux par du ferricyanure de potassium.

Ferricyanure de bismuth. — C'est un précipité brun qui se forme lorsqu'on traite l'azotate de bismuth par le ferricyanure de potassium.

Ferricyanure de zinc. — C'est un précipité orangé que l'on obtient en précipitant un sel de zinc par le ferricyanure de potassium. Ce composé se transforme complètement en ferrocyanure de zinc par l'action du sulfate de zinc et de l'iodure de potassium; l'iode est mis en liberté. Cette réaction a été utilisée dans le dosage des ferricyanures.

Ferricyanure de cadmium. — C'est un précipité jaune, soluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, que l'on obtient par l'action du ferricyanure de potassium sur les sels de cadmium.

Ferricyanure d'étain, $Sn^3Fe^2Cy^6$. — On l'obtient sous forme d'un précipité blanc gélatineux, lorsqu'on précipite le protochlorure d'étain par le ferricyanure de potassium ; le bichlorure n'est pas précipité. Le composé ainsi obtenu est peu soluble dans l'ammoniaque ; il l'est davantage dans les sels ammoniacaux.

Ferricyanure de plomb. — Ce composé, décrit par Gmelin et obtenu en mélangeant des solutions aqueuses de ferricyanure de potassium et de nitrate de plomb, paraît être en réalité une combinaison de ferricyanure de plomb et d'azotate de plomb ayant pour formule :

$$Pb^3Fe^2Cy^6,PbO,AzO^5+11HO.$$

Ce composé, séché, détone légèrement quand on le chauffe. Avec le cuivre et l'acide sulfurique, il dégage des vapeurs rutilantes (Joannis). Suivant les différentes proportions employées de nitrate de plomb et de ferricyanure de potassium, on a, soit ce composé, soit le ferricyanure double de plomb et de potassium. Lorsqu'on fait cristalliser une dissolution contenant à la fois du ferricyanure de potassium et de l'acétate de plomb, il se forme des cristaux séparés de ces deux corps et pas de ferricyanure de plomb. (Joannis.)

Ferricyanure double de plomb et de potassium, $Pb^2KFe^2Cy^6,3HO$. — Ce corps se dépose sous forme de gros cristaux d'un brun foncé, quand on mélange des solutions d'azotate de plomb et de ferricyanure de potassium, à équivalents égaux. Ce sont des prismes orthorhombiques :

$$a : b : c = 1,7205 : 1 : 0,9309,$$

faces observées $m\ p\ b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}} e^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{4}} g^1 g^3$.

Angles	Observés	Calculés.
mm sur h'	»	119° 40′
mg^1	120° 10′	»
$b^{\frac{1}{2}}p$	132 53	»
$b^{\frac{1}{4}}p$	114 50	»
$b^{\frac{1}{2}}m$	137 38	»
$b^{\frac{1}{4}}m$	155 20	155 6
$b^{\frac{1}{2}}m$ sur axe horizontal	»	94 14
$b^{\frac{1}{2}}m$ sur a	»	136 42

Angles.	Observés.	Calculés.
$b^{\frac{1}{4}}m$ sur axe horizontal	130° 20′	130° 12′
$b^{\frac{1}{4}}m$ sur a	126 15	125 46
$e^{\frac{1}{2}}p$	»	132 45
$e^{\frac{1}{4}}p$	114 40	114 48
g^1g^5	132 48	131 5
$b_{\frac{1}{4}}g^5$	151 45	152 56

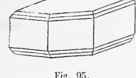


Fig. 95.

Ferricyanure ferreux, $Fe^3Fe^2Cy^6$. — C'est le composé bleu que l'on obtient en précipitant du chlorure ferreux en excès par du ferricyanure de potassium. On doit le laisser digérer quelque temps avec un sel ferreux pour éviter qu'il contienne du potassium ; on le lave après un certain temps avec de l'eau chaude. On obtient, en opérant ainsi, un composé exempt de potassium ; tandis que si l'on néglige la précaution de le laisser quelque temps en contact avec le sel ferreux, ou si l'on emploie un excès de ferricyanure, il est impossible de retirer tout le potassium par un lavage prolongé ; le précipité retient alors environ 5 pour 100 de potassium. L'acide ferricyanhydrique donne avec les sels ferreux un composé bleu, probablement identique avec le précédent. Quand on mélange une solution de ferricyanure de potassium avec de l'acide sulfurique, il se forme un précipité vert ; si on le fait bouillir pendant quelque temps avec un excès d'acide sulfurique, il devient bleu. La composition déterminée par Williamson paraît être celle du ferricyanure ferreux :

$$Fe^3(Fe^2Cy^6).$$

Quand on traite un sel ferrique par du ferricyanure de potassium, il se forme une liqueur brun foncé ; cette dissolution, traitée par l'acide sulfureux, donne un précipité bleu ; mais on n'a pas recherché à quel bleu on avait affaire. Quand on traite du ferricyanure de potassium par un mélange de sel ferreux et de sel ferrique, on obtient un composé d'un plus beau bleu que celui que l'on obtient avec les sels ferreux seuls.

Le bleu de Turnbull ne peut être complètement déshydraté sans se décomposer. Quand on le chauffe, il s'oxyde en partie et donne, en même temps que de l'oxyde ferrique, du bleu de Prusse. On le distingue de ce bleu par la réaction qu'il donne avec la potasse : le bleu de Prusse donne avec les alcalis un ferrocyanure et de l'oxyde ferrique Fe^2O^3. Le bleu de Turnbull donne dans les mêmes conditions de l'oxyde ferroso-ferrique et du ferrocyanure de potassium :

$$Fe^7Cy^9 + 6KO = 3K^2FeCy^3 + 2Fe^2O^3$$
$$Fe^3Cy^6 + 4KO = 2K^2FeCy^3 + Fe^3O^4.$$

Ferricyanure ferroso-ferrique. — C'est le composé vert connu généralement sous le nom de vert de Pelouze. Sa formule est $Fe^{15}Cy^{18}$ ou $(Fe\frac{2}{3})(Fe\frac{2}{3})Fe(Fe^2Cy^6)$. On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans du ferricyanure de potassium ; il se forme aussi dans l'action du chlore sur le ferrocyanure de potassium, même en excès. C'est une poudre verte qui ne se dépose que très lentement ; on en obtient plus si l'on porte à l'ébullition la dissolution de ferricyanure de potassium où l'on a fait passer un courant de chlore. On lave ensuite la poudre verte ainsi obtenue en la faisant bouillir avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique, afin d'éliminer l'oxyde de fer et le bleu de Prusse qu'elle contient, on la lave ensuite à l'eau. Cette substance s'altère à la longue au contact de l'air ; elle donne du bleu de Prusse. La potasse décompose ce corps en donnant de l'oxyde ferrique et un mélange de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium.

Pelouze considérait ce corps comme un cyanure de fer analogue à l'oxyde salin. La formule du corps séché dans le vide est, d'après lui, $Fe^3Cy^4,4HO$, que l'on peut écrire $Fe^3O^4,4HCy$.

Ferricyanure de potassium et de fer, $KFe^2Fe^2Cy^6$. — Le ferricyanure de potassium et de fer $KFeFeCy^3$, que nous avons déjà étudié, se transforme sous l'influence du chlore en ce nouveau composé. La couleur passe en même temps du blanc au bleu. On prépare plus commodément ce composé en traitant une partie de ce ferrocyanure double de potassium et de fer par une partie d'acide azotique étendue de vingt fois son poids d'eau. On chauffe doucement le tout dans une capsule en agitant constamment. Vers 100°, la masse commence à bleuir ; il se dégage des vapeurs nitreuses ; on enlève alors le feu. La masse qui reste doit être d'un bleu foncé ; traitée par la potasse, elle doit donner du sesquioxyde et non de l'oxyde salin : dans ce cas, la transformation ne serait pas complète. On doit employer l'acide azotique étendu, parce que sans cela il se forme un composé vert probablement identique avec le cyanure de Pelouze ; on peut s'assurer de la présence de ce corps en traitant la matière bleue par la potasse ; il se forme alors du cyanure jaune dont on peut reconnaître facilement la présence au moyen d'un sel ferrique.

Ce composé séché à 100° a pour composition $KF^2Fe^2Cy^6,\frac{2}{2}HO$; il est d'un beau violet. Chauffé avec une solution aqueuse de cyanure jaune en petite quantité, il la transforme en cyanure rouge. Avec un excès de cyanure jaune, il se forme, après une ébullition concentrée, une poudre d'un bleu moins foncé et qui est représentée, suivant Williamson, par la formule suivante : $K^3Fe^8Cy^{12}$. On peut considérer ce corps comme une combinaison du précédent avec 2 équivalents de cyanure jaune :

$$KFe^4Cy^6,2KFe^2Cy^3.$$

Le ferricyanure ferroso-potassique avait été considéré par Gerhard comme du ferrocyanure ferrico-potassique :

$$(FeCy^3)^2 \left\{ \begin{matrix} KFe\frac{2}{3} \\ Fe\frac{2}{3}^2 \end{matrix} \right. .$$

Ferricyanure de cobalt, $Co^3Fe^2Cy^6$. — C'est le précipité que l'on obtient en traitant le protochlorure de cobalt par le ferricyanure de potassium ; il est rouge foncé ; l'ammoniaque le transforme en une masse plus brune, sans le dissoudre.

Ferricyanure de nickel, $Ni^3Fe^2Cy^6$. — C'est le composé brun rouge qui se forme dans la précipitation d'un sel de nickel par le ferricyanure de potassium. Ce composé peut se combiner à 2 équivalents d'ammoniaque en donnant un composé jaune[1] qui a pour formule $2AzH^3,Ni^3Fe^2Cy^6,HO$; on l'obtient en mélangeant du ferricyanure de potassium avec une dissolution ammoniacale d'azotate de nickel. Il est soluble dans un excès d'ammoniaque.

Ferricyanure cuivreux, $(Cu^2)^3Fe^2Cy^6$. — C'est un précipité brun rouge qui se forme lorsqu'on traite par le ferricyanure de potassium une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. Ce composé est très soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans les sels ammoniacaux.

Ferricyanure cuivrique, $Cu^3Fe^2Cy^6$. — Lorsqu'on traite une dissolution d'un sel cuivrique par du ferricyanure de potassium, on obtient un précipité jaunâtre; il contient toujours un excès de ferricyanure de potassium qui paraît y exister en combinaison. Il est soluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Il se dissout aussi dans les autres sels ammoniacaux lorsqu'on élève la température; il se dépose ensuite de ces solutions par refroidissement.

Ferricyanure d'argent, $Ag^3Fe^2Cy^6$. — C'est le précipité orangé que l'on obtient par l'action du ferricyanure de potassium sur le nitrate d'argent. Ce composé, traité par l'acide chlorhydrique, bleuit probablement par suite de la décomposition simultanée de l'acide ferricyanhydrique mis en liberté. Le cyanure de potassium le décompose en donnant du ferricyanure de potassium et du cyanure d'argent qui se dissout ensuite si l'on emploie un excès de cyanure de potassium. Il se dissout dans l'ammoniaque ; il est soluble à chaud dans le carbonate d'ammoniaque, insoluble dans les dissolutions des autres sels ammoniacaux.

Ferricyanure d'argent ammoniacal. — Gintl[2] a signalé le composé :

$$2Ag^3Fe^2Cy^6,3AzH^3,2HO.$$

Il est de couleur carmin, d'aspect cristallin. On l'obtient en traitant par l'ammoniaque le ferricyanure d'argent récemment précipité et encore humide ou bien en ajoutant du ferricyanure de potassium à une dissolution ammoniacale d'un sel d'argent. Il est insoluble dans l'eau froide; l'eau chaude le décompose partiellement; il est soluble dans l'ammoniaque. Les acides le décomposent en s'emparant de l'ammoniaque; la potasse dégage l'ammoniaque et agit sur le ferricyanure d'argent en le transformant en oxyde de fer et cyanure d'argent et de potassium.

1. Reynoso, *Ann. Chim. Phys.* (3), XXX, p. 252.
2. Gintl, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. V, p. 702.

PERFERRICYANURES.

C'est une nouvelle classe de cyanures que Bong[1] a signalés sous le nom de prussiates noirs ; ces composés seraient aux ferricyanures ce que ceux-ci sont aux ferrocyanures. Il n'y a pas eu d'analyses faites; mais voici le procédé indiqué pour préparer le perferricyanure de potassium, dont la formule paraît être $K^4(Fe^4Cy^{12})$.

On oxyde le ferrocyanure de potassium en le mélangeant avec du chlorate de potasse en poudre et traitant la pâte ainsi formée par de l'acide sulfurique. On chauffe très doucement ; il se dégage des gaz et la masse noircit. On neutralise alors la liqueur au moyen du carbonate de soude et l'on évapore la liqueur. Il se forme une cristallisation assez confuse d'une matière noire. La solution de ce corps est d'un violet intense ; il est doué de propriétés oxydantes énergiques ; les sulfures alcalins le transforment rapidement en cyanure jaune. L'acide azotique transforme ces corps en nitroferricyanures. Cette nouvelle série de corps serait d'autant plus intéressante que, d'après Bong, elle rattacherait les nitroprussiates et les nitrosulfures d'une manière rationnelle à la famille des perferricyanures. La formule des nitroferricyanures est $Fe^4Cy^{10}(AzO^2)^2K^4$; elle ne diffère de celle des perferricyanures que par le remplacement de Cy^2 par $(AzO^2)^2$; celles des nitrosulfures de Roussin et de Porczinsky s'y rattachent aussi facilement : nitrosulfures de Roussin :

$$Fe^4S^{10}(AzO^2)^2K^4 + nKS,$$

et nitrosulfures de Porczinsky :

$$Fe^4S^8(AzO^2)^4K^4 + nKS.$$

NITROFERRICYANURES[2].

Ces composés ont été découverts par Playfair en 1850, dans l'action de l'acide azotique sur les ferrocyanures ou les ferricyanures alcalins. Leur formule n'est pas encore établie d'une façon absolument certaine. Playfair leur donne la composition suivante : $M^5Fe^5Cy^{12}(AzO)^3$. Mais c'est principalement la formule de Gerhardt qui a été adoptée : $M^2Fe^2Cy^5(AzO^2)$; c'est la formule d'un ferricyanure où un équivalent de cyanure métallique aurait été remplacé par AzO^2. Ces sels s'obtiennent aussi dans l'action du bioxyde d'azote sur l'acide ferrocyanhydrique ou sur l'acide ferricyanhydrique. Avec le premier acide, il se forme d'abord de l'acide ferricyanhydrique qui est transformé à son tour en acide nitroferricyanhydrique. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$H^3Fe^2Cy^6 + AzO^2 = HCy + H^2F^2Cy^5(AzO^2).$$

On observe en effet dans cette réaction la formation de l'acide cyanhydrique.

1. Bong, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIV, p. 268 ; Stædeler, *Ann. Chim. Pharm.*, t. CLI, p. 1 ; Skraup, *Deuts chem. Ges. Ber.*, t. VIII, p. 1503.

2. Playfair, 1850, *Phil. Mag.* et *Journ. of scienc.*, t. XXXVI, p. 197, 271, 348 ; Gerhardt, 1850, *Comptes rendus des trav. de Chim.*, p. 147 ; Kyd, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXIV, p. 340 ;

D'après M. Roussin, les nitrosulfures et les nitroferricyanures auraient une constitution analogue, le soufre remplaçant le cyanogène.

Préparation. — Voici le procédé de Playfair pour les nitroferricyanures alcalins.

On traite du cyanure jaune en poudre (422 p.) par de l'acide azotique (850 p.) étendu de son poids d'eau. L'acide employé est ainsi en grand excès, mais la réaction marche mieux dans ces conditions. Le cyanure jaune se dissout d'abord et la liqueur se refroidit par ce fait ; elle devient bientôt laiteuse, puis couleur de café. Il se dégage bientôt de l'azote, de l'acide carbonique, du cyanogène et de l'acide cyanhydrique, ces différents gaz résultant d'actions secondaires. Il s'est formé en même temps du nitroferricyanure de potassium, de l'azotate de potasse, de l'oxamide et de l'acide cyanique. Lorsque le dégagement de gaz diminue, on chauffe légèrement, jusqu'à ce qu'il cesse tout à fait ; à ce moment, la liqueur doit précipiter les sels ferreux en vert et non plus en bleu. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer de l'azotate de potasse et un peu d'oxamide. La liqueur décantée est neutralisée avec du carbonate de potasse ; on la porte à l'ébullition et il se dépose un précipité vert ; on filtre, puis on évapore doucement la liqueur. Les premiers cristaux qui se déposent sont de l'azotate de potasse ; le nitroferricyanure cristallise ensuite ; on le purifie par une nouvelle cristallisation : si l'on remplace dans la préparation précédente le carbonate de potasse par le carbonate de soude, on obtient le nitroferricyanure de sodium.

M. Roussin a indiqué le procédé suivant, qui est absolument analogue à celui qu'il emploie pour les nitrosulfures : à un mélange d'azotite de potasse et de perchlorure de fer on ajoute du cyanure de potassium, on fait alors bouillir la liqueur; on retire le nitroferricyanure produit dans cette réaction par des cristallisations successives. Si l'on remplace le cyanure par un sulfure, on obtient les nitrosulfures de Roussin, ce qui paraît indiquer une grande analogie entre ces sels.

On peut aussi absorber du bioxyde d'azote par une dissolution de sulfate ferreux et ajouter ensuite du cyanure de potassium. Il s'est formé encore dans cette réaction du nitroferricyanure de potassium. Cette réaction est également parallèle à une autre permettant d'obtenir le nitrosulfure de potassium.

Il existe encore une autre méthode fondée sur la double décomposition entre un nitrosulfure et le cyanure de mercure. Il se forme dans ces conditions du sulfure de mercure et le nitroferricyanure correspondant au nitrosulfure employé.

Les nitroferricyanures alcalino-terreux s'obtiennent en traitant l'acide nitroferricyanhydrique par les bases correspondantes. Les nitroferricyanures insolubles s'obtiennent par double décomposition entre des sels métalliques et un nitroferricyanure alcalin.

Propriétés. — Les nitroferricyanures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau ; les autres sont insolubles. Ces sels sont en général très colorés, le plus souvent d'un rouge foncé.

Les solutions des nitroferricyanures alcalins sont inaltérables lorsqu'on les

Roussin, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LII, p. 285; Oppenheim, *J. für prakt. Chem.*, t. LXXXI, p. 305; Stædeler, *Ann. Chim. Pharm.*, 1869, t. CLI, p. 1; Hadow et Weith, *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVII, p. 456.

chauffe ; il n'en est pas de même des sels d'ammoniaque, de chaux, de baryte et de l'acide nitroferricyanhydrique, qui se décomposent assez rapidement. Le chlore est sans action sur ces dissolutions. Le bleu de Prusse est soluble dans les dissolutions de quelques-uns de ces sels. La réaction caractéristique des nitroferricyanures est la coloration pourpre qu'ils développent avec les sulfures alcalins. On a utilisé cette réaction pour déceler la présence des nitroferricyanures ou des sulfures alcalins, ou même des alcalis libres en ajoutant d'abord un peu d'acide sulfhydrique. On peut ainsi reconnaître des traces de ces corps. Cette coloration pourpre n'est pas permanente ; elle disparaît en même temps qu'il se forme de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'azote, de l'oxyde de fer, du ferrocyanure et du sulfocyanate de potasse. Cette couleur disparaît plus rapidement encore avec l'aide de la chaleur ; il se forme alors, dans ces conditions, du nitrosulfure de fer et de sodium ; on peut l'isoler en traitant par de l'alcool le produit de l'évaporation de la liqueur. L'acide sulfhydrique agit d'une façon analogue et transforme les nitroferricyanures en nitrosulfures. Ce composé pourpre paraît avoir été isolé en employant des dissolutions alcooliques ; il est bleu dans ces conditions et il paraît être une simple combinaison de ces deux sels.

Les alcalis décomposent les nitroferricyanures à l'ébullition ; il se forme de l'oxyde de fer, de l'azote libre, du ferrocyanure de potassium et un azotite. C'est en se fondant sur cette réaction et en dosant la quantité d'oxyde de fer mis en liberté ($\frac{1}{6}$) que Weith avait cru pouvoir assigner aux nitroprussiates la formule suivante : $\left.\begin{matrix}(FeCy^3)^{10} \\ (AzO^2)^5Fe^2K^{12}\end{matrix}\right\}$ mais la réaction s'explique aussi bien par la formule de Gerhardt et cette dernière correspond à la quantité d'azotite de potasse que l'on trouve réellement dans les expériences.

Action des dissolutions métalliques. — Les nitroprussiates alcalins donnent avec

les	sels neutres de plomb	pas de précipité ;
	basiques de plomb	un précipité blanc après qq. temps et en solutions concentrées ;
	mercuriques	pas de précipité ;
	d'étain	—
	de zinc	précipité couleur saumon ;
	— cuivre	— vert ;
	— cobalt	— couleur chair ;
	ferreux	— — saumon ;
	ferriques	pas de précipité.

Acide nitroferricyanhydrique. — Ce corps s'obtient en décomposant, soit le sel d'argent par l'acide chlorhydrique, soit le sel de baryum par l'acide sulfurique, ces deux acides étant employés en quantités équivalentes.

La solution s'altère quand on la chauffe ; aussi doit-on l'évaporer dans le vide ; on ne peut cependant éviter une décomposition partielle en oxyde de fer et acide cyanhydrique ; on obtient en même temps des prismes obliques, très déliquescents, d'acide nitroferricyanhydrique. L'éther ne précipite pas la solution aqueuse de cet acide.

Nitroferricyanure d'ammonium. — Ce composé a pour formule $(AzH^4)^2 Fe^2Cy^5(AzO^2)+HO$. Il est facilement décomposable et donne alors du bleu de Prusse. On a pu cependant l'obtenir cristallisé en concentrant sa dissolution dans le vide. Ces cristaux appartiennent au système du prisme orthorhombique. Angle du prisme, 91°,56′.

Nitroferricyanure de potassium. — Ce sont des cristaux d'un beau rouge rubis, plus solubles que le sel correspondant de soude. Ils appartiennent au système du prisme clinorhombique. Lorsqu'on traite une solution de ce sel par deux fois son volume d'alcool, il se précipite un composé basique qui a pour formule $K^2Fe^2Cy^5(AzO^2)2(KO,HO)$.

Le nitroferricyanure de potassium contient 3 équivalents d'eau. Il se dissout dans son poids d'eau à 16°.

Nitroferricyanure de sodium. — La formule est : $Na^2Fe^2Cy^5(AzO^2),4HO$. Ce sont des cristaux rouge rubis appartenant au système du prisme orthorhombique (angle du prisme 105°,17′). Ils ne perdent pas leur eau à 100°. Ils se dissolvent dans deux fois et demie leur poids d'eau à 15°. Au soleil leur solution dépose du bleu de Prusse et dégage du bioxyde d'azote.

Nitroferricyanure de baryum. — Il a pour formule $Ba^2Fe^2Cy^5(AzO^2)+4HO$. Il cristallise dans le vide en petits octaèdres rouges très fins, appartenant au système du prisme droit à base carrée. Ces cristaux perdent leur eau dans le vide à 100° ; ils sont très solubles.

Nitroferricyanure de calcium. — Ce composé cristallise en prismes clinorhombiques d'un rouge foncé ; leur formule est $Cu^2Fe^2Cy^5(AzO^2)2HO$.

Nitroferricyanure de zinc. — C'est le précipité rose saumon que l'on obtient quand on traite un sel de zinc soluble par du nitroferricyanure de potassium ; il est un peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude.

Nitroferricyanure de fer. — Les sels ferreux donnent un précipité rose saumon avec les nitroprussiates alcalins ; le précipité n'apparaît pas immédiatement, si les liqueurs sont trop étendues. Il est à peu près insoluble dans l'eau. Sa formule est $Fe^4Cy^5(AzO^2),3HO$.

Nitroferricyanure de cuivre. — C'est un précipité vert que l'on obtient avec les sels de cuivre et les nitroprussiates solubles. Séché à 100°, il contient encore $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau $Cu^2Fe^2Cy^5(AzO^2)\frac{1}{2}HO$.

Nitroferricyanure d'argent. — C'est le précipité blanc rougeâtre que produisent les nitroferricyanures alcalins dans le nitrate d'argent ; il a pour formule $Ag^2Fe^2Cy^5(AzO^2),2HO$. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide azotique. Ce sel se combine avec l'ammoniaque quand on le fait dissoudre dans une solution de ce corps.

CYANURE DE COBALT.

L'acide cyanhydrique déplace l'acide carbonique dans le carbonate de cobalt. Il précipite aussi l'acétate de cobalt; le précipité rose est du cyanure de cobalt CoCy,2HO. Les sels de cobalt à acides forts ne sont pas précipités par l'acide cyanhydrique. Le protocyanure de cobalt ne perd pas son eau à 100°, mais il l'abandonne lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air, vers 280°; il perd alors, suivant les auteurs, 2 ou 3 équivalents d'eau, en même temps il devient bleu. Chauffé à l'air, il s'enflamme vers 250° en laissant une masse noire, très poreuse, contenant 6 équivalents de cobalt pour 12 de carbone et 1 d'azote; c'est vraisemblablement un mélange de paracyanogène et de carbure de cobalt. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque, le carbonate et le succinate d'ammoniaque. Il se dissout aussi, très facilement, dans les cyanures alcalins en donnant des cyanures doubles, qui paraissent former une classe analogue à celle des ferrocyanures.

Cobaltocyanure de potassium. — C'est un composé très instable, par suite de la rapidité avec laquelle il absorbe l'oxygène en se transformant en cobalticyanure de potassium. Pour l'obtenir, on traite le cyanure de cobalt précipité par un léger excès de cyanure de potassium, en évitant toute élévation de température et opérant dans un vase entouré de glace. Lorsqu'on évapore la solution dans le vide, il se forme bien quelques cristaux rouges de cobaltocyanure de potassium, mais une grande partie se décompose. Il vaut mieux traiter la liqueur par l'alcool, qui précipite le cobaltocyanure sous forme d'une poudre rouge. Il a pour formule K^2CoCy^3; il se décompose facilement en cobalticyanure de potassium et sesquioxyde de cobalt. Ce sel donne divers précipités avec les solutions métalliques. Avec les sels de :

Zinc, le précipité est	rouge insoluble dans un excès;
Cadmium	rose;
Alumine	rougeâtre et gélatineux;
Manganèse	rose;
Fer (sulfate)	blanc sale;
Plomb	jaune;
Argent	rose;
Cuivre	vert;
Mercurique	orangé soluble dans un excès:
Cobalt	vert.

Le précipité vert qu'il donne avec les sels de cobalt est un cobaltocyanure de potassium et de cobalt $CoK,CoCy^3$. Il se dissout dans le cyanure de potassium en donnant du cobaltocyanure de potassium.

Le *sesquicyanure de cobalt* n'est connu qu'en combinaison avec divers autres cyanures. Ces combinaisons correspondent aux ferricyanures. Cette assimilation est justifiée par la similitude des propriétés et par l'existence de l'acide cobalticyanhydrique.

Acide cobalticyanhydrique. — Ce composé a pour formule $H^3Co^2Cy^6,HO$ (analyse de Zwenger). On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau tenant en suspension du cobalticyanure de plomb ou de cuivre; la liqueur est ensuite débarrassée du précipité de sulfure de plomb ou de cuivre, par filtration, et est mise à évaporer. On peut aussi traiter le cobalticyanure de potassium par l'acide sulfurique; en ajoutant alors à la solution de l'alcool concentré, l'acide cobalticyanhydrique se précipite. On le fait cristalliser de nouveau pour le purifier ; ces cristaux sont incolores, en petites aiguilles ; ils sont déliquescents. Ils perdent leur équivalent d'eau au-dessous de 100°, en donnant en même temps de l'acide cyanhydrique, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. A une température plus élevée, vers 250°, la masse est devenue bleue ; elle se transforme ensuite, si l'on élève davantage la température, en une masse noire contenant du carbone et du cobalt.

La dissolution aqueuse de ce corps est assez stable ; on peut la porter à l'ébullition sans qu'elle se décompose sensiblement. L'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'eau régale sont sans action sur ce corps à la température ordinaire; il se comporte comme un acide fort ; il déplace l'acide carbonique ; il peut décomposer l'eau, en présence du zinc ou du fer, en dégageant de l'hydrogène. L'acide sulfurique le décompose à chaud en donnant de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de cobalt.

Cobalticyanure d'ammonium. — Ce composé a pour formule $(AzH^4)^3Co^2Cy^6$, HO (analyse de Zwenger). Il est cristallisé en tables obliques à quatre pans, incolores, transparentes, très solubles dans l'eau et un peu solubles dans l'alcool. On l'obtient directement en neutralisant l'acide cobalticyanhydrique par l'ammoniaque. Il ne perd pas son eau à 100°, mais il se décompose vers 225°, en dégageant du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque; la masse se décompose ensuite elle-même à une température plus élevée, en laissant un mélange de charbon et de cobalt.

Cobalticyanure de potassium. — Il est anhydre ; il a pour formule $K^3Co^2Cy^6$ (analyse de Zwenger, de Gmelin). Il cristallise en cristaux transparents, d'un jaune pâle, isomorphes avec le ferricyanure de potassium. On l'obtient en traitant le cyanure de cobalt CoCy par une solution aqueuse de cyanure de potassium ou par du carbonate de cobalt et de la potasse, en présence d'acide cyanhydrique. La liqueur, abandonnée à elle-même, dégage lentement de l'hydrogène, selon la réaction exprimée par la formule :

$$3KO + 2CoO + 6HCy = K^3Co^2Cy^6 + 5HO + H.$$

On peut aussi traiter du sulfure de cobalt, récemment précipité, par du cyanure de potassium. Il se forme dans ces conditions du sulfure de potassium et du cobalticyanure de potassium. Gmelin conseille de dissoudre à chaud, dans de la potasse étendue, un excès de cyanure de cobalt et d'y faire arriver de l'acide cyanhydrique; la liqueur est ensuite mise à évaporer.

Lorsqu'on chauffe le cobalticyanure de potassium, il décrépite, puis fond en un liquide transparent, vert olive. L'acide sulfurique forme avec lui une masse blanche;

pâteuse qui paraît être une combinaison de cet acide avec le cobalticyanure de potassium, combinaison analogue à celle qui paraît exister avec le ferricyanure de potassium. Si l'on chauffe légèrement cette masse, avant d'atteindre 100°, il se dégage des gaz composés principalement de cyanogène et d'acide sulfureux et, en même temps, la masse passe du blanc au bleu puis au violet et au rouge. Lorsque l'excès d'acide sulfurique a été chassé et que la masse a été portée au rouge, elle ne contient plus que du sulfate de potasse et de cobalt. L'acide sulfurique ajouté à une solution de cobalticyanure de potassium précipite ce corps sans le décomposer, suivant Gmelin; au contraire, suivant Zwenger, c'est de l'acide cobalticyanhydrique qui se précipite dans ces circonstances. Le cobalticyanure de potassium n'est pas décomposé à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique.

Cobalticyanure de sodium. — Il a pour formule $Na^3Co^2Cy^6 + 4HO$ (analyse de Zwenger). On l'obtient en traitant le carbonate de soude par l'acide cobalticyanhydrique en proportions équivalentes, l'acide devant être mis en excès plutôt que le carbonate. La masse évaporée cristallise et on lave le tout à l'alcool, qui dissout le léger excès d'acide cobalticyanhydrique employé. On obtient par ce procédé de petites aiguilles incolores et transparentes; elles se dissolvent très rapidement dans l'eau; elles sont insolubles dans l'alcool. Ces cristaux perdent peu à peu leur eau, quand on les maintient à 100°; à une température plus élevée, le corps anhydre peut être fondu sans décomposition.

Cobalticyanure de baryum. — Ce composé est connu sous la forme de deux hydrates distincts ayant pour formules $Ba^3Co^2Cy^6,6HO$ et $Ba^3Co^2Cy^6 16HO$ (analyses de Zwenger). On obtient ce composé comme le précédent au moyen du carbonate de baryte et de l'acide cobalticyanhydrique; il vaut mieux ici employer un léger excès de carbonate et filtrer la liqueur pour s'en débarrasser ensuite. On obtient de cette façon des prismes incolores, transparents, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. On peut aussi traiter un mélange de sulfate de cobalt et de carbonate de baryte par de l'acide cyanhydrique. Il contient 16 équivalents d'eau. A la température de 100°, il en perd 10; le reste s'en va à une température plus élevée; le cobalticyanure anhydre peut alors être fondu, mais il se décompose un peu en même temps. Ce sel se prête facilement à la préparation des autres cobalticyanures par double décomposition avec le sulfate des autres métaux.

Le cobalticyanure de baryum forme des combinaisons avec la baryte et le chlorure de baryum que l'on prépare par l'évaporation d'un mélange des deux solutions. Leurs formules sont

$$Ba^3Co^2Cy^6,BaO,HO$$

et

$$Ba^3Co^2Cy^6,BaCl,16HO.$$

Cobalticyanure de strontium, $Sr^3Co^2Cy^6,20HO$. — Pour préparer ce sel, on précipite celui de baryum par de l'acide sulfurique et on neutralise par du carbonate de strontiane. Il est très soluble dans l'eau et se dépose en très grands cristaux.

Cobalticyanure d'yttrium. — C'est le précipité obtenu en ajoutant quelques gouttes d'alcool à un mélange de cobalticyanure de potassium et d'azotate d'yttrium, La formule est :

$$Y^3Co^2Cy^6 5HO.$$

Le *cobalticyanure d'erbium* est analogue. (Cleve et Hœglund, *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 193.)

Cobalticyanure de thallium, $Tl^3Co^2Cy^6$. — On l'obtient en dissolvant de l'oxyde cobalteux et de l'oxyde thalleux dans de l'acide cyanhydrique, chauffant au bain-marie et évaporant la solution.

Cobalticyanure de manganèse. — Les sels manganeux donnent avec le cobalticyanure de potassium un précipité blanc, volumineux.

Cobalticyanure de zinc. — Dans les mêmes circonstances, on obtient avec les sels de zinc un précipité blanc.

Cobalticyanure de cadmium. — C'est le précipité obtenu avec le sulfate de cadmium et le cobalticyanure de potassium ; ce précipité, d'abord brun, devient blanc ; il est facilement soluble dans les acides et dans un excès de cobalticyanure alcalin.

Cobalticyanure d'étain. — Lorsqu'on mélange une solution de cobalticyanure de potassium avec du protochlorure d'étain, on a un précipité blanc ; avec le bichlorure, on n'obtient pas de précipité, mais seulement un faible louche.

Cobalticyanure de plomb. — Il a pour formule $Pb^3Co^2Cy^6 4HO$ (analyse de Zwenger). On l'obtient en traitant le carbonate de plomb par le cobalticyanure de potassium. Ce sont de petites écailles nacrées, très solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool. Des 4 équivalents d'eau que ce corps contient à la température ordinaire, 3 s'en vont lorsqu'on porte le corps à 100° ; le dernier ne part que vers 180°.

Cobalticyanure de plomb basique. — Lorsqu'on traite la solution du cobalticyanure de plomb par de l'ammoniaque, il se forme du cobalticyanure d'ammonium et l'oxyde de plomb ainsi mis en liberté s'unit au cobalticyanure de plomb non décomposé en donnant une poudre blanche qui se précipite. Ce précipité, insoluble dans l'eau, se décompose en se dissolvant dans les acides. Il paraît exister plusieurs composés de ce genre ; un de ceux que Zwenger a étudiés correspond à la formule $Pb^3Co^2Cy^6,6PbO,3HO$ (analyse de Zwenger). C'est probablement un composé de ce genre que l'on obtient en précipitant de l'acétate basique de plomb par du cobalticyanure de potassium.

Cobalticyanure de fer. — Il a pour formule $Fe^3Co^2Cy^6$ (?). Lorsqu'on traite une solution de sulfate ferreux par du cobalticyanure de potassium, on obtient un précipité blanc abondant.

Cobalticyanure de cobalt, $Co^3Co^2Cy^6$.— C'est le composé analogue au bleu de Prusse qui a pour formule Fe^5Cy^6. Suivant le mode de préparation employé, il peut contenir 12 ou 14 équivalents d'eau (analyse de Zwenger). Lorsqu'à une dissolution de cobalticyanure de potassium on ajoute du sulfate de cobalt, il se forme un précipité rouge, que l'on peut débarrasser complètement, par lavage, de la petite quantité de sel de potasse qu'il a entraînée au début. Ce précipité, comme celui qui se forme dans l'action de l'acide cobalticyanhydrique sur les sels de cobalt, contient 14 équivalents d'eau.

Lorsqu'on chauffe de l'acide cobalticyanhydrique solide avec de l'acide sulfurique concentré, nous avons vu qu'il se formait une combinaison d'abord, puis que le corps se décomposait. Si à cette dissolution on ajoute de l'eau avant sa complète décomposition, il se précipite un corps amorphe, d'un rose pâle qui a la même décomposition que le précédent, mais qui ne contient que 12 équivalents d'eau. Ces deux composés perdent leur eau lorsqu'on les chauffe. L'ammoniaque les dissout en partie, en donnant une solution colorée en rouge, d'où il se précipite une poudre verte. La potasse régénère du cobalticyanure de potassium et il reste de l'oxyde de cobalt. Le composé à 14 équivalents d'eau en perd une partie (2 équiv. ?) sous l'influence des acides forts; ceux-ci sont sans action sur le composé à 12 équivalents. On peut déshydrater ces corps; le composé est alors bleu foncé, très avide d'eau; à l'air humide, il absorbe la vapeur d'eau en devenant rouge et en dégageant de la chaleur.

Cobalticyanure de nickel. — Ce composé a pour formule $Ni^3Co^2Cy^6+12HO$ (analyse de Zwenger; dans cette analyse, le nickel et le cobalt n'ont pas été séparés, mais Zwenger a dosé la somme nickel + cobalt). On obtient ce composé sous forme d'un précipité floconneux, bleu d'azur, en traitant une solution de sulfate de nickel par du cobalticyanure de potassium; ce précipité ne peut jamais être débarrassé d'une petite quantité de cobalticyanure de potassium; pour avoir ce composé bien pur, il faut précipiter un sel de nickel par un excès d'acide cobalticyanhydrique. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides. L'acide chlorhydrique bouillant ne le décompose pas. La potasse le décompose en donnant de l'oxyde de nickel; l'ammoniaque le dissout complètement. Séché à 100°, il contient encore 12 équivalents d'eau; mais on peut le déshydrater complètement à une température plus élevée sans le décomposer; il devient alors gris; mais si on l'expose à l'air humide, il reprend sa teinte bleue primitive, en absorbant la vapeur d'eau.

Cobalticyanure ammoniacal de nickel. — Ce composé a pour formule $2AzH^3,Ni^3Co^2Cy^6+7HO$ (analyse de Zwenger : le nickel et le cobalt ont encore été pour ce corps dosés ensemble). Nous avons vu que le cobalticyanure de nickel se dissolvait dans l'ammoniaque. Cette solution est bleue et, lorsqu'on l'évapore lentement, elle laisse déposer de petits cristaux bleuâtres qui répondent à la composition indiquée. On peut aussi, en ajoutant de l'alcool à la solution ammoniacale, précipiter le même corps; mais alors il est d'abord blanc et ne bleuit qu'après quelque temps. Ce précipité est amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'ammoniaque. Les acides le décomposent en s'emparant de l'ammoniaque et laissant le cobalticyanure inaltéré. Il n'est pas altéré lorsqu'on le chauffe à 100°,

au contact de l'air, mais à une température plus élevée, il prend feu et brûle vivement.

Cobalticyanure de cuivre. — Ce composé a pour formule $Cu^3Co^2Cy^6 + 7HO$ (analyse de Zwenger : il a dosé ensemble, sans les séparer, le cuivre et le cobalt). C'est un corps bleu de ciel que l'on obtient par l'action du cobalticyanure de potassium sur les sels cuivriques. On l'obtient plus pur en remplaçant le sel de potasse par l'acide cobalticyanhydrique. Il est insoluble dans l'eau et les acides ; la potasse le décompose à chaud, en précipitant de l'oxyde de cuivre. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque en formant une combinaison véritable. Ce composé ne perd son eau que difficilement sans se décomposer ; à 240°, il est devenu vert pâle : il contenait encore 2 équivalents d'eau.

Cobalticyanure ammoniacal de cuivre. — Sa formule est $2AzH^3,Cu^3Co^2Cy^6,5HO$ (analyse de Zwenger : même remarque pour le dosage du cuivre et du cobalt). On obtient ce corps en petits prismes à quatre pans, de couleur azur, en évaporant la dissolution ammoniacale de cobalticyanure de cuivre. On peut aussi la précipiter par l'alcool. Ces cristaux perdent leur ammoniaque sous l'influence d'une température de 100° ou par l'action des acides. La potasse décompose ce corps en ammoniaque, oxyde de cuivre et cobalticyanure de potassium.

Cobalticyanure de mercure. — Le cobalticyanure de potassium donne avec le nitrate mercureux un léger précipité blanc de cobalticyanure de mercure (?). Il ne se produit rien avec le chlorure mercurique.

Cobalticyanure d'argent. — Sa formule est $Ag^3Co^2Cy^6$ (analyse de Zwenger : le cobalt et l'argent n'ont pas été séparés, mais dosés simultanément). C'est un précipité blanc, anhydre, formé par le cobalticyanure de potassium avec les sels d'argent. Il est insoluble dans l'eau et les acides ; la lumière est sans action sur lui.

Cobalticyanure ammoniacal d'argent. — Ce composé a pour formule $AzH^3,Ag^3Co^2Cy^6,HO$ (analyse de Zwenger : même remarque). On l'obtient en dissolvant dans de l'ammoniaque le cobalticyanure d'argent et évaporant ensuite la solution ; ce sont des prismes incolores et transparents. Ils ne perdent pas d'eau à 100° ; mais, à 170°, ils la perdent ainsi que leur ammoniaque. Les acides décomposent aussi ce corps en lui enlevant son ammoniaque.

M. Weselsky[1] a obtenu des cobalticyanures contenant, outre le cobalt, deux autres métaux, en évaporant convenablement des mélanges de cobalticyanures ; tantôt ces combinaisons se déposent avant, tantôt après le moment où les cobalticyanures simples cristallisent. Cela dépend de la solubilité relative des deux composants et du sel double qui se forme.

Voici les formules de quelques-uns de ces composés :

1. Weselsky, *Wien. Akad. Ber.*, t. LX, p. 261, et *Chem. centr.*, 1870, p. 92.

$(AzH^4)^2NaCo^2Cy^6$	sel très peu soluble, anhydre ;
$(AzH^4)Ca^2Co^2Cy^6$, 10HO	peu soluble; moins soluble que les composants;
K $Ca^2Co^2Cy^6$, 18HO	magnifiques cristaux; plus solubles que les composants;
$(AzH^4)Sr^2Co^2Cy^6$, 20HO	analogue aux deux précédents;
K $Sr^2Co^2Cy^6$, 18HO	
$(AzH^4)Ba^2Co^2Cy^6$, 22HO	beaux cristaux, moins solubles que les composants;
K $Ba^2Co^2Cy^6$, 22HO	plus soluble que les composants;
Li $Ba^2Co^2Cy^6$, 30HO	c'est le sel le plus soluble de la série.

CYANURE DE NICKEL.

C'est un précipité vert-pomme que l'on obtient lorsqu'on traite un sel de nickel par l'acide cyanhydrique. La précipitation est complète avec l'acétate, incomplète avec les autres sels, par suite d'un équilibre qui s'établit entre l'acide cyanhydrique et l'acide du sel. L'acide cyanhydrique ne précipite pas le sulfate double de potasse et de nickel, à moins qu'on n'y ajoute de l'acétate de potasse ; il se forme dans ces conditions un précipité blanc (?), soluble dans un excès d'acide cyanhydrique.

Avec une solution de cyanure de potassium, il se forme dans les sels de nickel un précipité vert-pomme, soluble dans un excès de cyanure alcalin. Ce composé contient un équivalent et demi d'eau qu'il ne perd qu'entre 180 et 200°. Il devient alors brun, légèrement jaunâtre. A une température plus élevée, il se décompose ; il dégage de l'azote et du cyanogène; il reste un résidu de nickel et de carbure de nickel. En se dissolvant dans les cyanures alcalins, le cyanure de nickel forme des combinaisons avec ces corps, à équivalents égaux. Ces composés sont les sels doubles véritables; on ne peut plus les considérer comme dans le cas des ferrocyanures, des ferricyanures, des cobalticyanures comme des sels formés par un acide particulier, pour plusieurs raisons : l'acide correspondant n'a pas été isolé; en outre, la composition de ces sels n'est pas la même que celle des cobaltocyanures, leur formule est : MCyNiCy, au lieu de : 2MCy,CoCy. Ces composés sont décomposés par les acides forts en cyanure de nickel précipité, acide cyanhydrique et sels correspondants du métal alcalin.

Le cyanure de nickel hydraté se dissout très facilement dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, moins facilement dans l'azotate ou le chlorure.

Cyanure de nickel et d'ammonium. — On l'obtient en dissolvant du cyanure de nickel hydraté dans du cyanhydrate d'ammoniaque ; lorsqu'on évapore ensuite cette dissolution, elle se décompose en partie; du cyanhydrate d'ammoniaque est mis en liberté tandis que du cyanure de nickel se précipite ; il se forme cependant quelques aiguilles jaunes qui représentent le cyanure double. Lorsqu'on les chauffe, elles perdent d'abord de l'eau, puis du cyanhydrate d'ammoniaque; il ne reste bientôt que du cyanure de nickel brun, anhydre.

Cyanure de nickel et de potassium, KCy,NiCy (analyse de Rammelsberg). — Ce composé existe anhydre et en combinaison avec 1 équivalent d'eau suivant Balard,

1 1/2 suivant Rammelsberg. Cette eau ne s'en va qu'à une température très élevée ; à 200°, le corps contient encore un équivalent d'eau. On l'obtient en dissolvant du cyanure de nickel en excès dans du cyanure de potassium. La dissolution évaporée donne de petits cristaux jaunes opaques. Ils fondent au rouge; ils se décomposent lentement à cette température en dégageant de l'azote et du cyanogène. La masse qui reste est composée de cyanure de potassium, de carbone et de nickel plus ou moins associés. Les acides forts décomposent ce sel en cyanure de nickel et ce corps est lui-même décomposé, si l'on chauffe.

Ce cyanure est cristallisé en prismes obliques à base rhombe.

Cyanure de nickel et de sodium, NaCyNiCy,3HO. — Ce sont des prismes hexagonaux qui perdent leur eau à 100°. Ce composé blanc jaunâtre fond ensuite à une température plus élevée, en se décomposant en même temps.

Cyanure de nickel et de baryum, BaCyNiCy,3HO. — Ce corps se prépare comme les précédents ; il est jaune. Ces cristaux perdent leur eau quand on les chauffe en donnant le composé anhydre.

Cyanure de nickel et de calcium, CaCy,NiCy. — Il se prépare comme les précédents. Ce sont des cristaux d'un jaune foncé; ils contiennent de l'eau Lorsqu'on les chauffe, ils perdent leur eau et leur couleur devient plus claire. Ils se décomposent avant de fondre.

Cyanure de cadmium et de nickel. — Le cyanure double de cadmium et de potassium donne un précipité blanc avec le sulfate de cadmium ; il se dissout dans un excès du cyanure double et dans les acides.

Cyanure de plomb et de nickel. — Le cyanure double de nickel et de potassium donne avec l'acétate de plomb un précipité cristallin après plusieurs jours de contact.

Cyanure de fer et de nickel, FeCy,NiCy. — C'est le précipité que forme le cyanure double de nickel et de potassium dans les sels ferreux. Ce composé est blanc ; il devient bleu après quelque temps. La combinaison du cyanure de nickel et du cyanure de fer dans le rapport de 2 équivalents du premier pour 1 du second a été étudiée sous le nom de ferrocyanure de nickel (voir plus haut Ferrocyanures). La combinaison du cyanure de nickel (3NiCy) avec le cyanure ferrique (Fe^2Cy^3) a été étudiée avec les ferricyanures.

Cyanure de nickel et de cobalt, CoCy,NiCy. — C'est le précipité rouge pâle obtenu par l'action du cyanure double de potassium et de nickel sur les sels de cobalt. On a étudié déjà (voir Cobalticyanures) la combinaison du cyanure de nickel avec le sesquicyanure de cobalt.

CYANURE DE CUIVRE.

Cyanure cuivreux, Cu^2Cy. — On obtient ce composé lorsqu'on traite de l'hydrate cuivreux récemment précipité par l'acide cyanhydrique. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur. C'est un corps blanc; on l'obtient aussi par l'action de l'acide cyanhydrique ou du cyanure de potassium sur une dissolution chlorhydrique de chlorure cuivreux. On obtient encore ce même composé par l'action de l'acide cyanhydrique sur le chlorure cuivrique en présence de l'acide sulfureux. Il e forme aussi dans la décomposition du cyanure cuivrique en présence de l'eau.

Ce corps fond lorsqu'on le chauffe, et il dégage beaucoup de vapeur d'eau, en se transformant en une masse brune, gonflée. Il est décomposé par l'acide azotique avec dégagement de bioxyde d'azote; il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique. Il se dissout sans altération dans l'acide chlorhydrique concentré; l'addition d'eau ou de potasse le précipite de cette solution. Il est soluble dans l'ammoniaque, le carbonate et le succinate d'ammoniaque à froid, et à chaud dans le sulfate, le chlorure et l'azotate d'ammoniaque.

Le cyanure cuivreux s'unit avec les cyanures alcalins en formant des sels doubles solubles que les acides forts décomposent en précipitant le cyanure cuivreux et décomposant le cyanure de l'autre métal.

Cyanure cuivrique. — Ce corps est connu seulement à l'état hydraté. On l'obtient lorsqu'on traite le carbonate de cuivre par une solution d'acide cyanhydrique qui déplace l'acide carbonique. C'est un composé brun jaunâtre ayant pour formule CuCy. Le même composé se forme dans l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétate de cuivre, du cyanure de potassium sur les sels cuivriques en excès; ce composé est peu stable. Même à la température ordinaire, il se décompose spontanément; il dégage du cyanogène et il se forme le cyanure cuprosocuprique étudié plus loin : c'est une combinaison de cyanure cuivreux et de cyanure cuivrique; ce composé n'est d'ailleurs pas le terme extrême de cette décomposition, et, si l'on chauffe, il dégage une nouvelle quantité de cyanogène en se transformant en cyanure cuivreux blanc : c'est le composé le plus stable de cette série; c'est aussi le mieux étudié.

Cyanure cuprosocuprique, $Cu^2Cy,CuCy$. — Ce composé est connu seulement à l'état hydraté. Certains auteurs, entre autres Rammelsberg, le considèrent comme un mélange de cyanure cuivreux et de cyanure cuivrique. C'est Vauquelin qui s'est occupé le premier de ce corps, mais il paraît l'avoir confondu avec le cyanure cuivreux. Ce composé est gris jaunâtre; il se forme lorsqu'on traite le protoxyde de cuivre par de l'acide cyanhydrique; lorsqu'on ajoute de l'acide cyanhydrique à du sulfate de cuivre, il se précipite lentement de petits cristaux verts.

Le précipité jaune brunâtre de cyanure cuivreux que l'on obtient en précipitant une solution froide d'un sel cuivrique par du cyanure de potassium, se change peu à peu, avec dégagement de cyanogène, en cyanure cuprosocuprique double de cya-

nure de potassium et de cyanure cuivreux, qui donne le même précipité avec les sels cuivriques. On doit sécher le corps ainsi obtenu à la température ordinaire.

Le corps obtenu par l'une des méthodes précédentes se présente sous la forme de prismes transparents, de couleur vert serin et ayant un grand éclat.

Le cyanure cuprosocuprique, chauffé à 100°, perd en même temps du cyanogène et de l'eau et se convertit en cyanure cuivreux sans perdre sa forme extérieure. La même décomposition a lieu quand on chauffe ce corps en présence de l'eau à 100° : il se dégage du cyanogène. Avec l'acide azotique, on décompose ce cyanure en acide cyanhydrique et azotate de cuivre. L'acide chlorhydrique met aussi en liberté de l'acide cyanhydrique en laissant un résidu qui est un mélange des chlorures cuivreux et cuivrique. Le même acide concentré dissout le cyanure sous forme d'une liqueur brune qui laisse déposer un précipité blanc lorsqu'on l'étend d'eau (chlorure cuivreux (?). Une solution de potasse transforme le cyanure $Cu^2Cy\,CuCy$ en cyanure double de potassium et de cuivre $KCyCu^2Cy$ en mettant en liberté l'oxyde de cuivre hydraté :

$$CuCy,Cu^2Cy + KO = KCyCu^2Cy + CuO.$$

L'ammoniaque dissout aussi ce corps en donnant une solution bleue et laissant un résidu bleu. Le carbonate d'ammoniaque dissout aussi ce composé à froid ; les autres sels ammoniacaux ne le dissolvent qu'avec l'aide de la chaleur. Il se dissout également, suivant Scheele, dans les solutions de sulfate de cuivre (ce fait est contredit par Gmelin).

Liebig[1] a obtenu deux composés ammoniacaux ayant pour formules :

$$\text{l'un, } 2Cu^2Cy + CuCy + 2AzH^3 + 2HO\,;$$
$$\text{l'autre, } 2Cu^2Cy + CuCy + 2AzH^3.$$

Le premier s'obtient en ajoutant de l'acide cyanhydrique aqueux à une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque soit bien nette; on chauffe alors à l'ébullition et l'on ajoute peu à peu de nouvelles solutions cupro-ammoniacale tant que la couleur bleue disparaît. Dès qu'il se forme dans la liqueur de petites paillettes cristallines, on filtre. On obtient par refroidissement des lames rectangulaires, insolubles dans l'eau froide.

Le second composé s'obtient en dissolvant à chaud le premier dans un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque.

Cyanure cuprosocuprique ammoniacal. — Si dans la précipitation du sel de cuivre on substitue le cyanure d'ammonium au cyanure de potassium, il se produit également un abondant dégagement de cyanogène; mais le précipité d'un vert bleuâtre ainsi obtenu renferme toujours de l'ammoniaque en combinaison; l'analyse conduit à la formule $Cu^2Cy,CuCy,AzH^3,HO$. Il se présente sous la forme d'une poudre amorphe, légèrement soluble dans l'eau froide. Il se décompose à 100°.

Cyanure cuprosocuprique biammoniacal. — Le cyanure cuprosocuprique ammoniacal se dissout très bien dans l'ammoniaque, en donnant une liqueur bleu

1. Hilkenkamp, *Ann. Chem. Phys.* (3), t. XLVII, p. 781, et *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVII, p. 218.

céleste qui, par évaporation spontanée, laisse déposer de belles aiguilles vertes. Ce nouveau corps est du cyanure cuprosocuprique combiné à 2 équivalent d'ammoniaque; il a pour formule

$$Cu^2Cy\ CuCy2AzH^3.$$

Un moyen beaucoup plus commode de préparer ce composé consiste à faire passer un courant d'acide cyanhydrique dans de l'oxyde de cuivre tenu en suspension dans l'ammoniaque; l'excès d'oxyde de cuivre se dissout d'abord, puis on voit apparaître dans la liqueur de petites aiguilles vertes, brillantes, dont la quantité augmente rapidement; on arrête alors l'opération et, par le refroidissement, la liqueur en laisse encore déposer une nouvelle quantité.

Le cyanure cuprosocuprique biammoniacal se présente sous forme de belles aiguilles prismatiques vertes, à reflets métalliques; il est inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, et présente avec les différents réactifs les mêmes réactions que les cyanures cuprosocuprique et cuprosocuprique ammoniacal.

Cyanure cuprosocuprique triammoniacal. — Le cyanure cuprosocuprique biammoniacal se dissout très bien à chaud dans l'ammoniaque, et lorsqu'on opère cette dissolution, en maintenant toujours dans la liqueur un excès d'ammoniaque au moyen d'un courant de gaz, celle-ci par le refroidissement abandonne, soit des aiguilles prismatiques, soit des paillettes cristallines d'un beau bleu; c'est du cyanure cuprosocuprique triammoniacal :

$$Cu^2Cy\ CuCy\,3AzH^3.$$

Abandonné à l'air, ce sel perd de l'ammoniaque et devient vert. Les cyanures cuprosocuprique et cuprosocuprique ammoniacal peuvent également servir à préparer ce sel.

Le cyanure cuivreux forme un assez grand nombre de combinaisons avec les autres cyanures; mais elles sont peu étudiées, sauf celles du cyanure de potassium avec le cyanure cuivreux. Les auteurs qui se sont occupés de ces cyanures (principalement Ittner, Gmelin, Rammelsberg), les indiquent surtout comme des précipités obtenus avec les cyanures doubles de cuivre et de potassium et diverses dissolutions métalliques; mais la composition de ces précipités n'a pas été étudiée.

Cyanure de cuivre et d'ammoniaque. — Il a pour formule $4Cu^2Cy,AzH^4Cy$. On l'obtient en traitant pendant longtemps une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre par un courant d'acide cyanhydrique. Il cristallise en aiguilles prismatiques incolores; à 100° degrés il perd du cyanhydrate d'ammoniaque en se décomposant.

Cyanures doubles de cuivre et de potassium. — Il y a plusieurs combinaisons de ces deux cyanures; ce sont :

$$2KCy,3Cu^2Cy, \qquad KCy,Cu^2Cy, \qquad 3KCyCu^2Cy.$$

Le premier composé, le plus riche en cuivre, a été obtenu par Rammelsberg [1], dans l'action de la potasse sur le cyanure cuivreux fondu ; c'est le moins bien étudié.

Le composé suivant, formé à équivalents égaux, KCy,Cu^2Cy (analyse de Rammelsberg et de Monthiers), a été découvert par Ittner, qui le préparait en traitant l'hydrate d'oxyde de cuivre ou le cyanure cuprosocuprique par du cyanure de potassium en dissolution ; la liqueur était ensuite évaporée lentement. Il se formait ainsi des cristaux de ce cyanure double.

Ils appartiennent au système du prisme clinorhombique ; ils présentent les faces p, m, d^1, e^2, a^1, o^1 :

Angle	mm	94° 30′
	mp	99 25′
	pd^1	132 4′
	po^1	126 36′
	pa^1	105 25
	pe^2	126 30

Ittner regardait cette combinaison comme contenant du cyanure cuivrique, tandis que c'est en réalité une combinaison de cyanure cuivreux et de cyanure de potassium. Lorsqu'on ajoute, en effet, de l'acide cyanhydrique à la dissolution de ce sel double, il se dégage de l'acide cyanhydrique ne contenant pas de cyanogène et il se précipite du cyanure cuivreux blanc.

Monthiers modifie ce procédé en faisant arriver de l'acide cyanhydrique dans de la potasse contenant de l'oxyde cuivrique en suspension jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore ; on évapore alors sans chauffer, et l'on obtient un produit tout à fait blanc. Gmelin a indiqué le procédé suivant : Une dissolution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique est précipitée par du cyanure de potassium, puis on ajoute de la potasse à la liqueur, jusqu'à ce qu'elle acquière une réaction alcaline ; alors on ajoute de l'acide cyanhydrique, puis une nouvelle quantité de potasse.

On peut encore obtenir le cyanure double KCy,Cu^2Cy en ajoutant du cyanure de potassium à une dissolution d'acétate de cuivre jusqu'à ce que le cyanure d'abord précipité se soit redissous complètement.

Quel que soit le procédé employé, on obtient non seulement le composé $KCyCu^2Cy$, mais aussi $3KCy,Cu^2Cy$, que nous étudierons plus loin ; c'est même ce dernier qui se forme en plus grande quantité dans ces expériences, le composé $KCyCu^2Cy$ se déposant surtout au début des cristallisations, parce qu'il est moins soluble.

Ce sont des prismes transparents d'un jaune pâle, suivant Ittner et Gmelin, mais incolores, d'après Rammelsberg et Monthiers, qui regardent sa coloration comme un indice d'impureté. Ils ont une saveur amère et métallique.

Les cristaux dégagent un peu de vapeur d'eau quand on les chauffe, ils deviennent ensuite blancs et opaques, puis fondent en un liquide transparent, sans se décomposer. Dans le liquide incolore on voit nager en général de petites masses brunes, qui sont du cuivre métallique.

1. Rammelsberg, *Pogg.*, t. CVI, p. 491.

Ce composé ne se dissout dans l'eau qu'en se décomposant partiellement en cyanure cuivreux qui se précipite et en un composé plus riche en cyanure alcalin, $3KCy,Cu^2Cy$.

L'acide sulfhydrique ne décompose que partiellement la solution aqueuse de ce corps en précipitant un peu de sulfure de cuivre. Les acides forts ajoutés en petite quantité à ce sel en précipitent du cyanure cuivreux avec mise en liberté d'acide cyanhydrique, provenant de la décomposition du cyanure alcalin. Les sels d'oxyde ferrique agissent de même, mais il se précipite en même temps du sesquioxyde de fer. Il en est de même des sels de bioxyde d'étain. Les sels de mercure donnent du cyanure de mercure, du cyanure cuivreux et le sel de potasse correspondant à l'acide du sel de mercure employé.

Cyanure double de potassium et de cuivre, $3KCy,Cu^2Cy$. — (Analyse de Rammelsberg). Ce composé a été obtenu d'abord par Gmelin, puis étudié par Rammelsberg. Il s'obtient dans toutes les préparations qui donnent le composé précédent KCy,Cu^2Cy ; en outre, si l'on emploie dans ces préparations un excès de cyanure de potassium, on peut n'obtenir que ce dernier composé, plus riche en cyanure alcalin. Ce corps se produit encore, suivant le prince Bagration, lorsqu'on dissout du cuivre dans du cyanure ou même dans du ferrocyanure de potassium ; en même temps de la potasse est mise en liberté.

Ce corps se présente sous forme de prismes incolores transparents à 6 pans et terminés par des pyramides à 6 faces ; ils appartiennent au système du prisme clinorhombique et présentent les faces p, m, e^1, d^1 :

Angle	mm	102° 52′
	mp	102° 10′
	pe^1	130° 30′ environ
	pd^1	140° 30

Ils sont à peu près inaltérables à l'air ; cependant, à la longue, ils acquièrent une couleur bleuâtre.

Lorsqu'on chauffe ces cristaux, ils décrépitent par suite de l'eau d'interposition qu'ils contiennent ; ils fondent ensuite en un liquide qui est bleu par transmission et brun rouge par réflexion. Il contient, comme le composé étudié plus haut, un peu de cuivre en suspension. A cette température, il ne se décompose pas sensiblement. Les acides décomposent ce corps comme le précédent en cyanure cuivreux qui se précipite et en acide cyanhydrique provenant de la décomposition du cyanure alcalin. Les sels métalliques se comportent à peu près de même que pour le composé précédent. Les sels ferriques laissent déposer du sesquioxyde de fer. Avec les sels de cuivre, on a un précipité jaune pâle qui est peut-être, d'après Gmelin, le composé Cu^4Cy^5.

Cyanure double de cuivre et de sodium. — Ce composé a été beaucoup moins étudié que les combinaisons analogues du potassium. On les prépare, d'après Meillet, en précipitant une solution de cyanure double de cuivre et de baryum par une quantité équivalente de sulfate de soude. La liqueur filtrée est évaporée et il se

forme de petites aiguilles, inaltérables à l'air, du cyanure double de sodium et de cuivre.

Cyanure double de cuivre et de baryum.— Ce composé, étudié par Meillet, s'obtient lorsqu'on ajoute de l'acide cyanhydrique à un mélange de carbonate de cuivre et d'hydrate de baryte; la matière se dissout avec un rapide dégagement d'acide carbonique; lorsqu'on reprend ensuite le résidu par l'eau, on dissout le cyanure double de baryum et de cuivre et il reste du carbonate de baryte.

Cyanure double de cuivre et d'uranium. — C'est le précipité qui se forme lorsqu'on ajoute du cyanure double $3KCy,Cu^2Cy$ à du chlorure d'uranium.

Cyanure double de cuivre et de manganèse. — On a signalé deux de ces composés, probablement différents. L'un se forme, suivant Ittner, lorsqu'on traite les sels manganeux par le cyanure cuprosopotassique, $KCyCu^2Cy$. C'est un précipité blanc jaunâtre que les acides décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique, provenant de la décomposition du cyanure manganeux. Le cyanure cuprosopotassique $3KCyCu^2Cy$ donne avec les sels manganeux un précipité blanc, suivant Gmelin. Est-il différent du précédent?

Il paraît exister aussi une combinaison de cyanure manganique et de cuivre : c'est le précipité gris obtenu par l'action du cyanure double de potassium et de sesquicyanure de manganèse sur les sels de cuivre. La formation de ce précipité a été signalée par Rammelsberg.

Cyanure double de cuivre et de bismuth. — Le cyanure double de potassium et de cuivre KCy,Cu^2Cy donne un précipité blanc jaunâtre avec les sels de bismuth; ce précipité est décomposé par les acides, avec mise en liberté d'acide cyanhydrique.

Cyanure double de cuivre et de zinc.—Peut-être existe-t-il pour ces cyanures deux combinaisons différentes : lorsqu'on traite un sel de zinc par l'un ou l'autre des cyanures cuprosopotassiques, on obtient dans les deux cas un précipité blanc, ne présentant pas le même aspect. Ces précipités sont tous deux décomposables par les acides, avec mise en liberté d'acide cyanhydrique.

Cyanure double de cuivre et de cadmium. — C'est le précipité que l'on obtient en traitant une solution de sulfate de cuivre par le cyanure double de cadmium et de potassium; c'est un précipité blanc brunâtre; en même temps il se dégage du cyanogène.

Cyanure double de cuivre et d'étain. — On l'obtient sous forme d'un précipité blanc lorqu'on traite par du protochlorure d'étain le cyanure double de cuivre et de potassium $3KCyCu^2Cy$.

Cyanure double de cuivre et de plomb. — Comme pour les sels de zinc, on connaît probablement deux combinaisons de ces cyanures. L'une a été obtenue par Ittner sous forme d'un précipité vert blanchâtre, au moyen des sels de plomb et

du cyanure double de cuivre et de potassium $KCyCu^2Cy$. L'autre, signalée par Gmelin, s'obtient avec les sels de plomb et le cyanure double $3KCyCu^2Cy$. C'est un précipité blanc.

Cyanure double de fer et de cuivre. — Ittner a obtenu un précipité jaune verdâtre par l'action du cyanure double de cuivre et de potassium $KCyCu^2Cy$ sur les sels ferriques. Ce composé, traité par les acides, laisserait comme résidu du protocyanure de fer. Suivant Rammelsberg, le précipité que l'on obtient est blanc et non jaune; il ne prend cette couleur que par l'action de l'air et finit même par devenir verdâtre. Avec le cyanure $3KCyCu^2Cy$ Rammelsberg a obtenu un précipité jaune en le faisant agir sur un sel ferrique. Ce corps s'altère assez vite en devenant verdâtre. D'après Rodgers, on l'obtiendrait blanc en évitant l'action de l'air. C'est peut-être le même composé que le précédent.

Cyanure double de cuivre et de cobalt. — C'est le précipité rose pâle que l'on obtient par l'action du cyanure double de cuivre et de potassium, $3KCyCu^2Cy$, sur les sels de cobalt.

Cyanure double de cuivre et de nickel. — On obtient un précipité blanc verdâtre ou vert bleuâtre par l'action des sels de nickel sur le cyanure $3KCyCu^2Cy$. On obtient aussi par l'action du cyanure double de nickel et de potassium avec les sels cuivriques un précipité dense vert-pomme (jaune suivant Rodgers).

CYANURE DE MERCURE.

HgCy.

Le cyanure de mercure a été découvert par Scheele. Ce composé se forme lorsqu'on met en présence l'oxyde de mercure et l'acide cyanhydrique; il y a en même temps un grand dégagement de chaleur. L'acide cyanhydrique donne du cyanure de mercure avec l'azotate mercurique, en mettant en liberté de l'acide azotique. Avec les sels mercureux il ne se forme pas de cyanure correspondant; il se produit du cyanure mercurique et du mercure. Un procédé très général de formation du cyanure de mercure consiste à mettre de l'oxyde de mercure en présence d'un cyanure quelconque (sauf le cyanure de palladium) ou même en présence d'un ferrocyanure. Il se forme du cyanure de mercure et l'oxyde du métal dont on a employé le cyanure.

Préparation. — On peut traiter l'oxyde de mercure finement pulvérisé par de l'acide cyanhydrique. L'opération se fait dans un flacon bouché à l'émeri; on doit ne pas ajouter un excès d'oxyde de façon à ce que la liqueur sente toujours l'acide cyanhydrique; on aurait sans cela des oxycyanures, au lieu de cyanure proprement dit; ces oxycyanures sont ensuite un inconvénient si l'on emploie le cyanure de mercure à la préparation du cyanogène.

On peut aussi chauffer le ferrocyanure de potassium pendant un quart d'heure environ avec du sulfate mercurique. Pour 1 partie de cyanure jaune on emploie

2 parties de sulfate et 8 parties d'eau. La liqueur filtrée est ensuite abandonnée à la cristallisation (Desfosses)[1]. Il se forme dans cette réaction du sulfate de potasse, du sulfate ferrique et il se dépose un précipité qui est blanc ou bleu si l'on n'a pas employé assez de sulfate mercurique. On en ajoute alors un peu. Geiger et Liebig recommandent de n'employer qu'une partie de sulfate mercurique pour une de cyanure jaune. On a aussi proposé de remplacer, dans cette préparation, le ferrocynure de potassium par le ferrocyanure de baryum ou par celui de plomb, à cause de l'insolubilité des sulfates formés.

D'après Scheele, on fait bouillir dans une assez grande quantité d'eau de l'oxyde mercurique et du bleu de Prusse, tous les deux finement pulvérisés. On filtre et l'on fait ensuite bouillir la liqueur avec de l'oxyde de mercure pour éliminer certains composés ferreux qui se trouvent en dissolution; il est, dans ce cas, nécessaire d'ajouter ensuite un peu d'acide cyanhydrique à la liqueur pour ne pas avoir de cyanures basiques. La liqueur est mise à évaporer; si l'on n'a pas pris certaines précautions spéciales pour la préparation du bleu de Prusse, la liqueur filtrée est toujours jaunâtre. Pour avoir un produit pur, il faut faire bouillir le bleu de Prusse avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer et l'alumine qu'il contient toujours. Il faut ensuite le laver à l'eau pour enlever le chlorure de fer. D'après Turner[2], on ne doit employer que 11 parties d'oxyde mercurique pour 8 de bleu de Prusse; sans cela, avec un excès d'oxyde mercurique, le liquide filtré est basique et contient des oxycyanures; en outre, un peu d'oxyde ferrique est dissous dans ce cas et il se précipite quand on fait cristalliser la liqueur; c'est lui qui donne aux dissolutions la teinte jaune qu'elles possèdent. D'après Gay-Lussac, on ne se débarrasse bien, au contraire, du fer qu'en faisant bouillir le bleu de Prusse avec un excès d'oxyde de mercure. Ittner a aussi montré que lorsqu'on emploie un excès de bleu de Prusse il se dissout un composé ferrugineux dont on se débarrasse, soit en faisant bouillir la liqueur avec un excès d'oxyde de mercure, soit en l'évaporant à siccité et reprenant par l'eau. On voit les difficultés qu'offre ce procédé : les bleus de Prusse que l'on emploie étant d'ailleurs plus ou moins purs et plus ou moins secs, il est difficile d'assigner les proportions qu'il est plus convenable d'employer.

Forme cristalline. — Le cyanure de mercure cristallise dans le système du

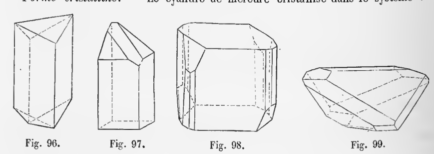


Fig. 96. Fig. 97. Fig. 98. Fig. 99.

prisme droit à base carrée; mais les modifications que l'on observe sont assez dif-

1. Desfosses, *J. Chim. médic.*, t. VI, p. 261.
2. Turner, *Edinb. J. of Sc.*, t. V, p. 245.

férentes, selon les circonstances mêmes de la cristallisation. On obtient des cristaux présentant l'aspect de la figure 96 ou 97 par un refroidissement rapide, une évaporation lente donne au contraire des cristaux ayant la forme des figures 98 ou 99.

Propriétés physiques. — Le cyanure de mercure est anhydre. Il se dissout dans 8 parties d'eau froide, il est plus soluble dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool absolu.

Propriétés chimiques. — 1. Lorsqu'on chauffe le cyanure de mercure, il se décompose, quand il est absolument sec, en cyanogène et mercure. En même temps une portion du cyanogène se transforme en un produit polymère, le *paracyanogène.* Mais il est difficile de bien sécher ce corps, à cause de l'eau d'interposition que ce corps contient entre les cristaux. Le mieux est, une fois qu'on l'a finement pulvérisé et chauffé d'abord doucement, de le chauffer plus fortement de façon à le décomposer en partie; on ne recueille les gaz qui se dégagent qu'après cette décomposition partielle. Lorsque le cyanure de mercure est humide, outre le cyanogène et le mercure, il donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique.

2. Lorsqu'on traite une dissolution de cyanure de mercure par du *chlorure de chaux*, la liqueur ne tarde pas à émettre des fumées blanches et des gaz abondants : acide carbonique, azote et de petites quantités de cyanogène. On n'a pas retrouvé dans la liqueur d'acide cyanique ou cyanurique (Liebig)[1].

3. Lorsqu'on distille du cyanure de mercure avec le cinquième de son poids de *soufre*, la masse fond et dégage de l'azote, du cyanogène, de la vapeur de sulfure de carbone, et il se forme aussi du sulfure de mercure. En même temps, il s'est formé du sulfocyanate de mercure blanc jaunâtre qui se sublime, si l'on élève la température, mais en se décomposant, en partie, en cyanogène et sulfure de mercure.

4. Le *phosphore* chauffé avec du cyanure de mercure donne un sublimé blanc, doué d'une odeur piquante et que l'eau décompose en acide phosphorique et acide cyanhydrique. C'est, peut-être, un cyanure de phosphore; mais la préparation de ce corps, souvent accompagnée de violentes explosions, est très pénible et son étude n'a pas été poussée plus loin (Cenedella. *J. Pharm.*, 21, p. 683.)

5. Le *chlore* sec ne décompose pas le cyanure de mercure dans l'obscurité ; mais, lorsqu'on l'expose au soleil, il le décompose; on reconnaît, en même temps, à l'odeur, la présence du chlorure de cyanogène. Au bout de dix jours, on voit le protochlorure de mercure qui s'est formé et un liquide jaune huileux (huile chlorocyanique). En présence de cyanure de mercure humide, le chlore, dans l'obscurité, donne du chlorure mercurique et du chlorure de cyanogène. Au soleil, le cyanure de mercure humide s'échauffe, en présence du chlore; sa température s'élève à 30°

1. Liebig, *Pogg.*, t. XV, p. 571.

ou 40°; il se forme du sel ammoniac, du chlorure mercurique et une trace d'acide carbonique; si la quantité d'eau est plus considérable, il se forme du chlorure de cyanogène et une huile chlorocyanique. Enfin, avec une solution chaude de cyanure de mercure, on obtient, suivant Bouis, en la traitant par un excès de chlore, au soleil, du chlorure mercurique, de l'acide chlorhydrique, du sel ammoniac, du chlorure de cyanogène et un liquide huileux jaune ayant pour formule $C^{12}Az^{4}Cl^{14}$ (1).

Le *brome* se comporte d'une façon analogue; à une température peu élevée, il décompose le cyanure de mercure avec un grand dégagement de chaleur en donnant du bromure mercurique et du bromure de cyanogène[2].

L'*iode* donne aussi de l'iodure de mercure et de l'iodure de cyanogène quand on le broie à froid avec du cyanure de mercure.

6. — L'*eau* à 280° décompose le cyanure de mercure en mercure et carbonate d'ammoniaque.

7. — Lorsqu'on traite du cyanure de mercure en poudre par de l'acide sulfurique étendu et de la limaille de *fer*, on obtient, en agitant souvent, de l'acide chlorhydrique, du mercure métallique et du sulfate ferreux.

8. — L'*acide sulfurique* concentré décompose à chaud le cyanure de mercure en donnant du sulfate de mercure et de l'acide cyanhydrique. Ce même acide étendu d'eau ne décompose pas le cyanure de mercure. L'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique et l'acide sulfhydrique le décomposent en donnant de l'acide cyanhydrique et le sel de mercure correspondant; et même, avec un excès d'acide chlorhydrique, l'acide cyanhydrique produit peut lui-même être décomposé; l'on obtient dans ce cas du chlorure de mercure, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide formique. Le cyanure de mercure sec et l'acide iodhydrique gazeux, chauffés à 280°, donnent du formène et de l'ammoniaque[3].

9. — Les *alcalis* sont sans action sur le cyanure de mercure.

10. — Quand on chauffe du cyanure de mercure avec du *sel ammoniac* et de l'eau, il se décompose en cyanhydrate d'ammoniaque et en une combinaison de bichlorure de mercure et de sel ammoniac. On a utilisé cette propriété dans la préparation de l'acide cyanhydrique par le cyanure de mercure et l'acide chlorhydrique; au mélange on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque qui s'unit au bichlorure de mercure formé, au lieu que celui-ci ne s'unisse à une portion du cyanure de mercure non décomposé qu'il préserverait ensuite d'une décomposition ultérieure.

Le *protochlorure d'étain* décompose le cyanure de mercure en acide cyanhydrique et mercure métallique; il se transforme simultanément en bichlorure et en bioxyde (Poggiale)[5] :

$$2HgCy + 2SnCl + 2HO = 2Hg + 2HCy + SnCl^2 + SnO^2.$$

1. Bouis, *Ann. Chim. Phys.*, t. XX, p. 446.
2. Serullas, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXI, p. 100.
3. Reynoso, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLV, p. 111.
4. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XX, p. 503.
5. Poggiale, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 762.

Le *trisulfure de potassium* décompose le cyanure de mercure en sulfure de mercure et sulfocyanate de potasse (Duflos)[1]. Cette réaction a été utilisée pour mesurer la chaleur de formation du sulfocyanate de potasse (Joannis)[2]. Elle n'est pas instantanée et paraît plus compliquée que celle qu'indique la formule suivante, généralement donnée :

$$HgCy + KS^3 = HgS + KSCyS.$$

Lorsqu'on mélange en proportions équivalentes du cyanure de mercure et du trisulfure de potassium, il se précipite, immédiatement, du sulfure de mercure noir, et la liqueur qui surnage est incolore. Cependant le mélange des deux liqueurs continue à dégager de la chaleur, pendant trois quarts d'heure environ, et la chaleur dégagée au premier moment, quand le sulfure de mercure se précipite, n'est que la moitié de la chaleur totale. En outre, la liqueur a une faible odeur d'acide cyanhydrique; elle contient à la fin du sulfocyanate de potasse, mais il paraît résulter d'une action secondaire qui n'est pas connue. Avec le cyanure de potassium, qui ne donne pas de sulfure insoluble, le dégagement de chaleur dure aussi longtemps, et la liqueur, orangée à cause de la présence du trisulfure de potassium, ne perd sa coloration que peu à peu. Il résulte en outre de mesures comparatives faites à divers intervalles sur les quantités de sulfocyanate formé, soit en mesurant par un procédé volumétrique le sulfocyanate formé, soit en les calculant d'après la chaleur dégagée, que ces deux quantités ne sont pas égales, ce qui montre qu'à la réaction indiquée plus haut il vient s'en ajouter une autre d'une nature différente. Le deuxième membre de la formule de cette réaction n'exprime donc que l'état final produit au bout de trois quarts d'heure.

Données thermiques. — La chaleur de formation du cyanure de mercure a été déterminée par M. Berthelot, en traitant l'oxyde de mercure par l'acide cyanhydrique. Cette réaction dégage + 15^C,48. La chaleur de dissolution du cyanure de mercure est de — 1^C,50. On peut déduire de là les nombres suivants :

$$\text{Hg liq.} + \text{Cy gaz.} = \text{HgCy} \begin{cases} \text{solide} + 11^C,7 \\ \text{dissous} + 10,2 \end{cases}$$

$$\text{Hg gaz.} + \text{Cy gaz.} = \text{HgCy} \begin{cases} \text{solide} + 19,4 \\ \text{dissous} + 17,9 \end{cases}$$

$$C^2 \text{ diamant} + Az + HgCy = HgCy \text{ solide} - 25^C,6.$$

Le cyanure de mercure se combine avec un grand nombre de composés.

Cyanures basiques de mercure. — On connaît deux oxycyanures de mercure ayant pour formule HgCy,HgO et 3HgCy,HgO.

Oxycyanure, HgCy,HgO. — Il a été découvert par Proust[3]. Il l'obtenait en faisant bouillir une solution concentrée de cyanure de mercure avec de l'oxyde de mercure en excès. Le liquide filtré était ensuite refroidi et il se déposait de petites

1. Duflos, *Schw.*, t. LXV, p. 238.
2. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* (5), XXVII, 534.
3. Proust, *Ann. Chim.*, t. LX, p. 228.

aiguilles soyeuses ayant pour composition HgCy,HgO. On peut aussi traiter directement l'acide cyanhydrique par un excès d'oxyde de mercure (Johnston)[1]. L'oxyde se trouve mêlé avec une assez grande quantité d'oxycyanure ; on reprend par l'eau bouillante, on filtre et on laisse cristalliser.

Ce corps cristallise en petites aiguilles à quatre pans ; il se dissout un peu dans l'eau en donnant une dissolution ayant une réaction alcaline. Ce corps est blanc, très légèrement jaunâtre.

Lorsqu'on chauffe ce corps, il noircit et dégage du cyanogène, de l'acide carbonique et de l'azote : en même temps du mercure se volatilise. Cette décomposition est la plupart du temps accompagnée d'une explosion assez violente ; ce composé cependant ne détone pas par le choc d'un marteau.

Il est décomposé par l'acide chlorhydrique étendu en chlorure de mercure et acide cyanhydrique ; il en est de même de l'acide sulfurique. Avec l'acide azotique et l'acide acétique on obtient des composés de cyanure de mercure et d'azotate ou d'acétate de mercure ; ils sont étudiés plus loin. Le chlorhydrate d'ammoniaque et les chlorures alcalins ajoutés à la dissolution du cyanure basique rendent la liqueur plus alcaline et précipitent en même temps une poudre blanche.

Données thermiques. — On a déterminé la chaleur de formation en le décomposant par l'acide chlorhydrique étendu ; la réaction dégage $+6^{C},8$ (Joannis)[2]. On conclut de là :

$$\text{HgO solide} + \text{HgCy solide} = \text{HgO,HgCy solide} \qquad +1^{C},3.$$

Oxycyanure de mercure, HgO,3HgCy. — D'après Kuhn[3], 3 équivalents de cyanure de mercure dissolvent à peu près (un peu moins) 1 équivalent d'oxyde de mercure. Suivant Grouvelle, et d'après des considérations analogues, il existerait un composé 3HgCy,2HgO. Le composé 3HgCy,HgO a été obtenu (Joannis)[2] en faisant dissoudre 5 parties de cyanure de mercure et 2 parties d'oxycyanure HgCy,HgO dans 42 parties d'eau, c'est-à-dire dans une quantité d'eau suffisante pour dissoudre à froid tout le cyanure employé. Par refroidissement, la liqueur dépose une masse cristalline qui a la composition suivante : 3HgCy,HgO. Il faut prendre, pour analyser ce corps, certaines précautions, à cause de ses propriétés explosives. On l'analyse par le procédé des analyses organiques, en mélangeant le corps avec une longue colonne d'oxyde de cuivre.

Données thermiques. — Sa chaleur de formation a été déterminée en le décomposant par l'acide chlorhydrique étendu. Cette décomposition a dégagé $+0^{C},1$; de ce nombre, on déduit :

$$\text{HgO solide} + 3\text{HgCy solide} = 3\text{HgCy,HgO solide} \ . \qquad +4^{C},7.$$

C'est sensiblement le triple de la quantité de chaleur dégagée par un équivalent de cyanure en s'unissant à un équivalent d'oxyde de mercure.

1. Johnston, *Phil. Transact.*, 1839, p. 113.
2. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXVII, p. 512.
3. Kuhn, *Schw.*, t. LXI, p. 240.

Outre les cyanures doubles que forme le cyanure de mercure avec les autres cyanures, on connaît plus de cinquante combinaisons de ce sel avec divers autres.

Combinaisons du cyanure de mercure avec les chlorures. — Ces composés ont en général pour formule $2HgCy,MCl+nHO$, n variant de 0 à 6. Suivant Geuther[1], il vaut mieux écrire leur formule ainsi : $(MHg)Cy^2,HgCl$, c'est-à-dire qu'on doit les considérer comme des combinaisons de cyanure double de mercure et d'un autre métal avec le chlorure de mercure. Ces corps sont en effet décomposés par les acides faibles qui mettent en liberté de l'acide cyanhydrique, tandis que même les acides forts ne décomposent pas le cyanure de mercure à froid.

Chlorure d'ammonium et cyanure de mercure[1], $AzH^4Cl,2HgCy$.— Lorsqu'on dissout 60 parties de cyanure de mercure et 15 parties de sel ammoniac, on obtient, par évaporation de la liqueur, des aiguilles à 4 pans, très brillantes; à l'air, ces aiguilles se ternissent. Quand on les chauffe, elles fondent d'abord, puis se décomposent en cyanhydrate d'ammoniaque, acide carbonique, cyanogène, chlorhydrate d'ammoniaque et mercure. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et l'alcool; quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique, ils dégagent du cyanogène, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique.

D'après Poggiale, il existerait aussi un sel qui aurait pour formule $2AzH^4Cl,HgCy$. Ce sont de petits cristaux triangulaires que l'on obtient en évaporant l'eau mère des cristaux précédents.

Chlorure de potassium et cyanure de mercure[2]. — Ce composé a pour formule $KCl,2HgCy,HO$. On peut l'obtenir de plusieurs façons : en mélangeant des solutions aqueuses de cyanure de potassium et de chlorure de mercure ou de chlorure de potassium et de cyanure de mercure; on peut aussi, dans la première préparation, remplacer le cyanure de potassium par le ferrocyanure de potassium. Ces divers procédés donnent toujours le même composé. Quand on chauffe ce corps, il fond d'abord dans son eau de cristallisation; il dégage ensuite du cyanogène et laisse du chlorure de potassium mélangé avec une petite quantité de carbonate de potasse. L'hydrogène sulfuré, le sulfure de potassium et le protochlorure d'étain le décomposent.

Chlorure de sodium et cyanure de mercure[3]. — Ce composé est anhydre : il a pour formule $NaCl,2HgCy$. On l'obtient en évaporant une solution de 1 partie de chlorure de sodium et de 4 parties de cyanure de mercure. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu; il cristallise en petites aiguilles.

Chlorure de baryum et cyanure de mercure[4]. — On connaît ce corps à

1. Geuther, *Ann. Chim. Pharm.*, t. CVI, p. 241.
2. Desfosses, *J. Chim. médic.*, t. VI, p. 261; Brett, *Phil. Mag.*, t. XI, p. 342 Longchamp, *Comptes rendus*, t. XI, p. 360.
3. Brett, *Phil. Mag. J.*, t. XII, p. 235; Poggiale, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 762; Mialhe, *Ann. Chim. Phys.*, t. V, p. 181.
4. Brett, *Phil. Mag.*, t. XII, p. 235; Poggiale, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 762.

l'état anhydre et en combinaison avec 4 équivalents d'eau. Lorsqu'on fait dissoudre 2 parties de chlorure de baryum et 5 parties de cyanure de mercure, on obtient par l'évaporation de la solution des prismes à quatre pans, obliques, qui se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool faible. Ils ont pour formule BACl,2HgCy,4H. Dans l'air sec, ils s'effleurissent et perdent toute leur eau. L'acide sulfurique et les sulfates décomposent ce corps en sulfate de baryte qui est précipité et acide chlorhydrique ou chlorures. Quand on chauffe ce corps, il se décompose en cyanogène, mercure et chlorure de baryum.

Chlorure de strontium et cyanure de mercure[1]. — On dissout 19 parties de chlorure de strontium avec 60 parties de cyanure de mercure et l'on évapore le mélange. Il se dépose de longs cristaux prismatiques d'un éclat argentin, facilement solubles dans l'eau et l'alcool étendu. Ils contiennent 6 équivalents d'eau et ont pour formule SrCl,2HgCy,6HO. Les sulfates, les carbonates, l'hydrogène sulfuré décomposent ce corps.

Chlorure de calcium et cyanure de mercure. — On obtient ce corps sous forme de cristaux analogues aux précédents, en mélangeant des solutions contenant 30 parties de cyanure de mercure pour 7 parties de chlorure de calcium. On évapore et il se dépose des cristaux contenant 6 équivalents d'eau ; leur formule est : CaCl,2HgCy,6HO. Ils s'effleurissent rapidement à l'air ; ils sont très solubles dans l'eau.

Chlorure de cérium et cyanure de mercure[2]. — On l'obtient en évaporant une solution de cyanure de mercure avec un excès de chlorure de cérium. Sa composition est 3[CeCl,2HgCy],16HO. Il cristallise en aiguilles ayant l'aspect de l'asbeste.

Chlorure de lanthane et cyanure de mercure. — Même préparation, formule analogue : 3[LaCl,2HgCy]16HO ; ce sont des aiguilles incolores et soyeuses.

Chlorure de didyme et cyanure de mercure. — Même préparation, formule analogue : 3[DiCl,2HgCy]16HO ; ce sont des aiguilles roses élastiques.

Chlorure d'yttrium et cyanure de mercure. — Même préparation, formule analogue : 3[YCl,2HgCy]16HO ; ce sont des prismes incolores ; ils perdent 3HO en présence de l'acide sulfurique.

Chlorure d'erbium et cyanure de mercure. — Même préparation, formule analogue : 3[ErCl,2HgCy]16HO ; il est rouge.

Chlorure de magnésium et cyanure de mercure. — Ce corps s'obtient en mélangeant 4 parties de cyanure de mercure avec 1 partie de chlorure de magné-

1. Brett, Poggiale.
2. Les combinaisons des chlorures des métaux terreux suivants ont été étudiées par M. Ahlen, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXVII, p. 365.

sium. On fait cristalliser la dissolution et l'on obtient des prismes à quatre faces, non déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool étendu. Leur formule est MgCy,2HgCy.

Chlorure de manganèse et cyanure de mercure. — Ce composé a pour formule MnCl,2HgCy,3HO. Ce sont des prismes incolores transparents très solubles dans l'eau et qui, en s'effleurissant, prennent une teinte rosée.

Chlorure de zinc et cyanure de mercure. — Ce composé cristallise avec 6 équivalents d'eau : ZnCl,2HgCy,6HO. Ce sont des prismes droits, solubles dans l'eau et efflorescents.

Chlorure de cobalt et cyanure de mercure. — Ce sont de petits cristaux d'un rouge jaunâtre, qui deviennent roses quand ils sont exposés à l'air; leur formule est : 2CoCl,HgCy,4HO. Quand on les chauffe, ils dégagent de l'eau d'abord, puis du cyanogène et du mercure. Leur solution concentrée est bleue, étendue elle est rose.

Chlorure de nickel et cyanure de mercure. — Ce sont des cristaux d'un bleu vert qui contiennent 6 équivalents d'eau NiCl,HgCy,6HO; ils sont déliquescents.

Chlorure de mercure et cyanure de mercure. — On obtient ce composé, qui a pour formule HgCl,HgCy, en évaporant convenablement un mélange de chlorure et de cyanure de mercure; par refroidissement il se dépose une masse blanche cristallisée. Leur solution donne avec l'azotate d'argent un précipité de chlorure, exempt de cyanure. Le carbonate de potasse précipite la solution en jaune, sans donner lieu à un dégagement de gaz, mais de l'acide cyanhydrique est mis en liberté.

Combinaisons du cyanure de mercure avec les bromures. — Leur formule générale est 2HgCyMBr. Ces corps contiennent en outre, la plupart du temps, de l'eau.

Bromure de potassium et cyanure de mercure[1]. — Ce composé n'est pas très soluble; aussi, lorsqu'on mélange des solutions de bromure de potassium et de cyanure de mercure, il se précipite une poudre blanche cristalline que l'on peut recueillir sur un filtre et laver. On la fait ensuite cristalliser pour la purifier; il est préférable, suivant Brett, de mélanger des solutions assez étendues pour que le sel double reste dissous. Les cristaux s'obtiennent ensuite en évaporant et laissant refroidir ensuite la liqueur. Ce sont de longs et fins cristaux, d'un blanc nacré. Leur formule est KBr,2HgCy,2HO. Quand on chauffe ce corps dans un creuset fermé, il fond d'abord, puis il se décompose en bromure de potassium, cyanure de potassium et charbon.

1. Caillot, *J. Pharm.*, t. XVII, p. 351; Brett, *Phil. Mag. J.*, t. XI, p. 340, et *J. pr. Chim.*, t. XII. p. 430.

L'acide azotique étendu décompose ce corps en acide cyanhydrique, azotate de potasse, bromure et cyanure de mercure; cette action semble indiquer pour ce corps la constitution suivante : (KCyHgCy)HgBr. C'est le cyanure de potassium qui fournit l'acide cyanhydrique qui est mis en liberté dans l'expérience précédente. Si, à cette liqueur, on ajoute, après l'action de l'acide azotique, une nouvelle quantité de bromure de potassium, il se dégage une nouvelle quantité d'acide cyanhydrique, parce qu'il s'est formé une nouvelle dose du sel double qui a été décomposé par l'acide comme précédemment.

L'hydrogène sulfuré et le sulfure de potassium précipitent du sulfure de mercure de la solution. Le protochlorure d'étain, bouilli avec ce composé, le décompose en précipitant le mercure et mettant en liberté de l'acide cyanhydrique. La potasse ne précipite pas d'oxyde de mercure de cette solution.

Ce sel se dissout à la température ordinaire dans 13.33 parties d'eau et dans moins d'une partie d'eau bouillante. D'après Brett, il se dissout dans les divers acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, à chaud ou à froid, sans se décomposer. Il est soluble dans l'alcool.

Bromure de sodium et cyanure de mercure[1]. — On obtient ce composé en dissolvant 1 équivalent de bromure de sodium et 2 de cyanure de mercure et laissant la solution cristalliser. Ce sont de petites aiguilles aplaties, d'un éclat argenté, qui contiennent 3 équivalents d'eau. Elles perdent leur eau dans l'air sec; elles se dissolvent rapidement dans l'eau; les acides les décomposent. Leur formule est NaBr,2HgCy,3HO.

Bromure de baryum et cyanure de mercure. — On obtient ce composé en mélangeant des solutions aqueuses de 2 parties de chlorure de baryum et de 5 parties de cyanure de mercure. Ce sont de petits prismes obliques qui contiennent 4 équivalents d'eau. Ils perdent leur eau en s'effleurissant à l'air sec. Ils se décomposent, quand on les chauffe, en cyanogène, mercure et chlorure de baryum. L'acide sulfurique, les sulfates et les carbonates le précipitent, l'hydrogène sulfuré aussi. Leur formule est BaBr,2HgCy,4HO.

Bromure de strontium et cyanure de mercure. — Ce sont des lamelles rhomboédriques, incolores, qui contiennent 6 équivalents d'eau ; elles s'effleurissent dans l'air sec en perdant seulement une partie de leur eau. Le reste ne s'en va qu'au moment où le sel commence à se décomposer. Sa préparation est analogue à celle des composés précédents. Le sel se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Sa formule est SrBr,2HgCy,6HO.

Bromure de calcium et cyanure de mercure. — La formule est CaBr,2HgCy,5HO; il est très soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Combinaison du cyanure de mercure avec les iodures. — Leur formule

1 Caillot, *J. Pharm.*, t. XVII, p. 351.

générale est encore 2HgCyMI, et souvent ces corps contiennent plusieurs équivalents d'eau de cristallisation.

Iodure de potassium et cyanure de mercure[1]. — Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de cyanure de mercure et d'iodure de potassium, il se dépose des cristaux que l'on peut purifier en les lavant à l'eau froide et en les faisant cristalliser. On peut aussi faire bouillir une solution de cyanure de potassium avec de l'iodure de mercure; on obtient, par refroidissement, les mêmes cristaux que dans l'expérience précédente. On peut aussi faire bouillir de l'iodure de mercure avec du ferrocyanure de potassium; en filtrant, on obtient une liqueur qui laisse déposer par refroidissement le même corps.

Iodure de sodium et cyanure de mercure[2]. — Ce composé a pour formule NaI,2HgCy + 4HO. Il cristallise sous forme de prismes quadrangulaires, soyeux. Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool; chauffé à 210°, il perd toute son eau. Les acides le décomposent en iodure de mercure et cyanure de sodium, qui est décomposé à son tour.

Iodure de baryum et cyanure de mercure[2]. — Il ressemble au sel correspondant de potassium; il cristallise en petites tables carrées. Sa formule est BaI,2HgCy,4HO.

Iodure de strontium et cyanure de mercure[2]. — Il cristallise avec 6 équivalents d'eau : SrI,2HgCy,6HO.

Iodure de calcium et cyanure de mercure. — Ce sont de petites aiguilles cristallines, soyeuses, contenant 6 équivalents d'eau. Elles sont efflorescentes et très solubles dans l'eau.

COMBINAISONS DU CYANURE DE MERCURE AVEC LES SELS.

Azotate de mercure et cyanure de mercure. — Quand on sature de l'acide azotique étendu avec de l'oxycyanure de mercure jusqu'à réaction neutre au tournesol, on obtient, en évaporant la liqueur, de petites écailles nacrées, incolores ou

1. Caillot, *Ann. Chim. Phys.*, t. XIX, p. 220; Souville, *J. Pharm.*, t. XXVI, p. 476; Winckler, *Br. Archiv.*, t. VIII, p. 83; Preuss, *Ann. Pharm.*, t. XXIX. p. 325; Baillet, *J. pr. Chim.*, t. XII, p. 56.
2. Custer, *Jahresb.*, t. VIII, p. 477.

de petits prismes transparents. Chauffés à 100°, ces cristaux ne dégagent pas de vapeur d'eau ; à une température plus élevée, ils détonent en donnant des vapeurs nitreuses. D'après Johnston, 234 parties d'oxycyanure donnent 247,4 parties de ces cristaux ; ils paraissent contenir, d'après cela, 1 équivalent d'acide azotique pour 4 d'oxycyanure.

Azotate d'argent et cyanure de mercure. — On obtient de longues aiguilles de ce composé, quand on traite une solution d'azotate d'argent par un mélange de cyanures d'argent et de mercure. Leur formule est $2HgCy,AgO,AzO^5+4HO$. Elles fondent au-dessous de 100° et détonent quand on les chauffe.

M. Nylander[1] a aussi signalé l'existence des composés suivants :

$$2HgCy+FeO,AzO^5+7HO$$
$$2HgCy+MnO,AzO^5+7HO$$
$$HgCy+MnO,AzO^5+5HO$$
$$2HgCy+CoO,AzO^5+7HO$$
$$2HgCy+NiO,AzO^5+7HO$$
$$2HgCy+ZnO,AzO^5+7HO$$
$$2HgCy+CdO,AzO^5+7HO$$
$$HgCy+CuO,AzO^5+5HO.$$

Sulfate d'argent et cyanure de mercure. — La formule de ce composé est $2HgCy,AgO^5O^5+HO$. Ce sont des cristaux incolores que l'on obtient par un procédé analogue au précédent (Geuther).

Chromate de potasse et cyanure de mercure. — C'est un corps se présentant sous forme de larges lamelles d'un jaune clair, ayant pour formules $2HgCy,KOCrO^5$. On les obtient en mélangeant des solutions de cyanure de mercure et de chromate neutre de potasse en parties égales[2]. On obtient encore ce composé en faisant bouillir pendant quelque temps du chromate basique de mercure avec du cyanure double de potassium et de mercure, en proportion équivalente[3].

Ces deux sels s'unissent encore suivant un autre rapport, d'après Rammelsberg. En mélangeant 1 partie de chromate neutre et 3 parties de cyanure de mercure et laissant s'évaporer la liqueur, on obtient d'abord du cyanure de mercure, puis le sel double cristallise en cristaux rouges, ayant pour formule $3HgCy,2(KOCrO^5)$.

Chromate d'argent et cyanure de mercure. — La formule de ce corps est : $2HgCy,AgO2CrO^5$. On l'obtient en aiguilles d'un rouge magnifique, quand on traite la solution du sel précédent par de l'azotate d'argent, tant qu'il se forme un précipité. On fait alors bouillir la liqueur et on y ajoute assez d'acide azotique pour tout dissoudre. La liqueur cristallise par le refroidissement (Darby).

Hyposulfite de potasse et cyanure de mercure. — La formule de ce

1. Nylander, *Œfvers of Akad-Førhandl.*, p. 281, 1859, et *Rép. chimie pure*, t. II, p. 324.
2. Caillot et Podevin. *J. Pharm.*, t. XI, p. 246.
3. Geuther, *Ann. Chim. Pharm.*, t. CVI, p. 241.

composé est $2HgCy,KOS^2O^2$. Ce sont de larges prismes qu'on obtient en concentrant dans le vide un mélange des solutions de ces deux sels (Kessler)[1].

Sulfocyanate de potasse et cyanure de mercure. — Böckmann[2] a obtenu le composé HgCy,2KSCyS sous forme d'aiguilles ou de lamelles en faisant cristalliser un mélange des solutions de ces corps. Ce sont des cristaux incolores peu solubles à froid, très solubles à chaud. M. Clève[3] a obtenu une autre combinaison, ayant pour formule 2HgCy,KSCyS. Ce sont des aiguilles blanches, brillantes, inaltérables à l'air et très solubles dans l'eau chaude.

Sulfocyanate d'ammoniaque et cyanure de mercure. — Préparation et propriétés analogues à celles du précédent. Sa formule est $2HgCy,AzH^4SCyS$.

Sulfocyanate de soude et cyanure de mercure. — Sa formule est $2HgCy + NaSCyS + 4HO$. Ce sont des aiguilles incolores qui perdent leur eau dans l'air sec.

Sulfocyanate de baryte et cyanure de mercure. — Ce sont des écailles nacrées, qui ont pour formule HgCy,2BaSCyS, d'après Böckmann. M. Clève a obtenu une autre combinaison de ces deux corps; elle a pour formule 2HgCy,BaSCyS,4HO. Ce sont des tables nacrées à quatre ou à six pans, inaltérables à l'air.

Sulfocyanate de strontiane et cyanure de mercure. — Ce sont des tables nacrées perdant la moitié de leur eau dans l'air sec; leur formule est 2HgCy,SrSCyS,4HO.

Sulfocyanate de chaux et cyanure de mercure. — Böckmann a décrit le composé HgCy,2CaSCyS; ce sont des écailles brillantes. M. Clève a obtenu le composé $2HgCyCaSCyS + 8HO$. Ce sont de grandes tables perdant 5HO dans l'air sec et le reste à 140°.

Sulfocyanate de magnésie et cyanure de mercure. — Ce sont des aiguilles inaltérables à l'air. Leur formule est 2HgCy,MgSCyS,4HO.

Sulfocyanate de zinc et cyanure de mercure.— Formule, 2HgCy,ZnSCyS,4HO, inaltérable à l'air.

Sulfocyanate de zinc, cyanure de mercure et ammoniaque, 4HgCy2ZnSCyS, $3AzH^3$. — Ce sont des aiguilles brillantes, inaltérables à 100°, mais décomposées par l'eau.

Sulfocyanate de cadmium et cyanure de mercure, 2HgCy,CdSCyS,4HO. — Inaltérable à l'air.

1. Kessler, *Pogg.*, t. LXXIV, p. 274.
2. Böckmann, *Ann. Chim. Pharm.*, t. XXII, p. 153.
3. Clève, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 71.

Sulfocyanate de manganèse et cyanure de mercure, 2HgCyMnSCyS + 4HO. — Aiguilles peu solubles.

Sulfocyanate de fer et cyanure de mercure, 2HgCy,FeSCyS,4HO. — Tables hexagonales, microscopiques, verdâtres, inaltérables à l'air.

Sulfocyanate de cobalt et cyanure de mercure. — Ce composé a pour formule 2HgCo,CS,CyS,4HO; c'est un précipité jaune, peu soluble à froid, plus soluble à chaud et se déposant, par refroidissement, en petits cristaux. A 110°, il perd son eau et devient bleu.

Sulfocyanate de cuivre, cyanure de cuivre et ammoniaque. — Ce composé, qui a pour formule $2HgCy,CuSCyS,2AzH^3$, s'obtient en laissant s'oxyder à l'air une dissolution ammoniacale de sulfocyanate cuivreux, puis la précipitant par du cyanure de mercure. Il cristallise en tables brillantes d'un bleu foncé qui ne perdent pas d'ammoniaque, même à 100°.

Sulfocyanate de plomb et cyanure de mercure. — Sa formule est HgCy,PbSCyS. C'est un précipité obtenu en traitant le sel correspondant de potasse par de l'acétate de plomb.

Acétate de soude et cyanure de mercure. — On a obtenu une fois ce composé par l'évaporation des solutions des deux corps (Custer); on n'a pu le reproduire depuis; il avait pour formule $HgCy,C^4H^3NaO^4,7HO$.

Formiate d'ammoniaque et cyanure de mercure. — Ce sont des prismes triangulaires qui ont pour formule (Poggiale) $HgCyC^2HAzH^4O^4$.

Formiate de potasse et cyanure de mercure. — Ce sont des écailles brillantes, dont la formule est $HgCy,C^2HKO^4$ (Winckler).

Oxalate de mercure et cyanure de mercure. — D'après M. Saint-Èvre[1], on obtient parfois, dans l'action de l'acide cyanhydrique sur l'oxyde de mercure en excès, outre les deux oxycyanures, un composé qui a pour formule :

$$4HgCy + Hg^2O,C^2O^3.$$

C'est un composé qui détone violemment.

Cyanure de mercure et de potassium. — Ce composé a pour formule KCy, HgCy. Il a été obtenu en dissolvant du cyanure de mercure dans du cyanure de potassium et évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise. On peut aussi traiter du cyanure de mercure par de l'acide cyanhydrique et du carbonate de potasse; l'acide carbonique de ce dernier sel est chassé peu à peu. L'oxyde de mercure se dissout aussi dans le cyanure de potassium en donnant du cyanure double et en mettant

1. Saint-Evre, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLI, p. 461.

en liberté de la potasse. Le cyanure double cristallise en octaèdres réguliers et transparents, inaltérables à l'air. Quand on chauffe ce corps, il décrépite violemment et fond bientôt en un liquide brun qui dégage du cyanogène et de la vapeur de mercure. L'acide chlorhydrique chasse tout l'acide cyanhydrique de ce composé. L'acide azotique n'en déplace que la moitié, le cyanure de mercure restant seul inaltéré.

Ce sel se dissout dans 4 p., 4 d'eau froide et sa solution a, comme celle du cyanure de potassium, une légère odeur d'acide cyanhydrique.

Données thermiques. — M. Berthelot a trouvé les nombres suivants :

$$\text{HgCy dis.} + \text{KCy dis.} = \text{HgCyKCy} + 5^{\text{C}},8$$

et

$$\text{HgCyKCy solide} = \text{HgCyKCy dis.} - 6^{\text{C}},96.$$

Cyanure double de mercure et de sodium. — Ce sont des cristaux octaédriques, analogues aux précédents (Berzélius).

Cyanure double de mercure et de thallium. — C'est un corps incolore, anhydre, cristallisant dans le système tétraédrique.

Cyanure double de mercure et de zinc. — Le précipité blanc que l'on obtient lorsqu'on précipite un sel de zinc par le cyanure double de mercure et de potassium est probablement du cyanure double de mercure et de zinc; mais on ne l'a pas analysé (Rammelsberg).

Cyanure double de mercure et de plomb. — Il en est de même pour les sels de plomb, qui donnent avec le même composé un précipité blanc qui n'a pas été analysé.

Cyanure de mercure et ferrocyanure de potassium. — Ce composé a pour formule $K^2FeCy^3,3HgCy,4HO$. On l'obtient en laissant une solution chaude d'une partie de ferrocyanure de potassium avec 2 parties de cyanure de mercure cristalliser par refroidissement. Quand on prépare le cyanure de mercure au moyen du ferrocyanure de potassium et du sulfate de mercure, on obtient, quand on a mis un excès du premier corps, le même sel double. Le corps ainsi obtenu est cristallisé en petites lames orthorhombiques, d'un jaune plus pâle que le ferrocyanure de potassium. Quand on le chauffe, il commence par perdre son eau et sa couleur, puis il fond et dégage du cyanogène et de la vapeur de mercure; on obtient enfin les produits de décomposition du ferrocyanure de potassium.

CYANURE D'ARGENT[1].

C'est un précipité blanc, caillebotté, que l'on obtient en précipitant un sel d'argent par de l'acide cyanhydrique ou un cyanure alcalin. Il ne faut pas employer, dans ce dernier cas, un excès de ce sel, car il redissout le précipité, en donnant un sel double. Le meilleur moyen de l'obtenir pur est de précipiter un sel d'argent justement par ce cyanure double d'argent et de potassium. Il faut employer, dans cette préparation, du cyanure de potassium bien pur, ne contenant ni cyanate, ni carbonate, ni chlorure, ni ferrocyanure, qui donneraient également des précipités avec les sels d'argent. On pourrait se débarrasser des deux premiers en faisant digérer le précipité obtenu avec de l'acide azotique ; quant aux deux autres impuretés, chlorure ou ferrocyanure, on ne peut s'en débarrasser. On peut aussi obtenir du cyanure d'argent en traitant une solution d'azotate d'argent par du cyanure de zinc, du cyanure de nickel ou même du bleu de Prusse, mais il est alors nécessaire de chauffer légèrement la dissolution. Le cyanure d'argent obtenu par un de ces procédés est ensuite séché à l'étuve, mais on ne doit pas dépasser 126°, température à laquelle il commence à brunir en se décomposant.

Le cyanure d'argent brunit à la lumière. En le chauffant à l'abri du contact de l'air, il fond d'abord, puis se décompose en se boursouflant beaucoup et dégageant, d'après Thaulow, la moitié de son cyanogène. La masse qui reste est blanc d'argent, très poreuse, et constitue, d'après le même auteur, du paracyanure d'argent $Ag^6(Cy^5)$. Au contact de l'air, l'oxygène intervenant, il ne reste que de l'argent métallique. D'après Liebig, quand on chauffe plus fortement le paracyanure d'argent, il se dégage de l'azote et il reste un carbure d'argent.

Suivant Thaulow, le gaz qui se dégage dans la calcination du cyanure d'argent n'est pas du cyanogène jouissant des propriétés ordinaires ; il le distingue sous le nom de gaz carbazotique ; il a la même composition que le cyanogène, il se liquéfie à — 4°. La densité du gaz est 1,75 ; son odeur est absolument différente de celle du cyanogène ; il a comme lui une violente action sur les yeux ; il brûle avec une flamme rouge et ne se décompose pas quand on le fait passer dans un tube au rouge. La potasse étendue l'absorbe et il se dépose en même temps une substance analogue au paracyanogène, et la dissolution ne donne pas de bleu de Prusse avec les sels de fer. Quand on chauffe du potassium dans ce gaz, il se transformerait en carbazoture, différant du cyanure, et se décomposant rapidement. Ce gaz se dissout dans le quart de son volume d'eau à 15° ; la dissolution laisse bientôt déposer du paracyanogène et possède en même temps l'odeur du cyanogène.

D'après Liebig, le gaz carbazotique de Thaulow est du cyanogène ordinaire. Gmelin a confirmé les expériences de Liebig.

1. Glasford et Napier, *Phil. Mag. J.*, t. XXV, p. 66 ; Wöhler, *Pogg.*, t. I, p. 235 ; Liebig, *Ann. Chim. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 21, et t. L, p. 357, et *Pogg.*, t. XV, p. 571, et *Schw.*, t. XLIX, p. 253 ; Liebig et Redtenbacher, *Ann. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 129 ; Thaulow, *J. pr. Chem.*, t. XXXI, p. 220 ; Henry, *J. Pharm.*, t. XXIII, p. 25 ; Henry et Boutron Charlaud, *J. Pharm.*, t. XXII, p. 112.

Le chlore décompose le cyanure d'argent en donnant du chlorure d'argent et du cyanogène qui ne s'unit pas au chlore tant que le cyanure n'est pas entièrement décomposé. Le soufre, chauffé avec du cyanure d'argent, le convertit en sulfocyanate. Les acides décomposent à chaud le cyanure d'argent en mettant l'acide cyanhydrique en liberté. L'acide sulfurique étendu de son poids d'eau peut servir à séparer le cyanure d'argent du chlorure dans les analyses.

L'eau, à 280°, décompose le cyanure d'argent en donnant du carbonate d'ammoniaque et de l'argent, quelquefois très bien cristallisé[1].

Lorsqu'on traite du cyanure d'argent par une solution bouillante de chlorure de potassium, on le transforme en chlorure d'argent. Il se dissout dans l'hyposulfite de soude et dans le ferrocyanure de potassium en donnant des sels cristallisés qui n'ont pas été analysés. Il se dissout dans l'ammoniaque et aussi dans les sels ammoniacaux. Il est un peu soluble dans l'acide nitrique étendu et bouillant; par refroidissement, il se dépose sous forme gélatineuse.

Le cyanure d'argent se combine avec un certain nombre de cyanures en donnant des cyanures doubles que les acides faibles décomposent facilement en laissant déposer le cyanure d'argent inaltéré, mais en décomposant le cyanure alcalin qui s'y trouve combiné.

Une solution de soufre dans le sulfure de carbone décompose le cyanure d'argent; en même temps qu'il se forme du chlorure d'argent il se fait un autre composé que l'on dissout à chaud dans le sulfure de carbone et qui s'en précipite par refroidissement[2]. Ce sont des cristaux blancs, brillants et nacrés; ils se subliment en partie quand on les chauffe; le résidu a pour formule $C^4Az^2S^6$ et la partie sublimée a pour formule $C^4Az^2S^2$.

L'ammoniaque dissout le cyanure d'argent en formant un composé que l'on peut isoler par évaporation, il a pour formule $AgCy,AzH^3$. Ce sont des prismes clinorhombiques présentant les faces *p*, *m*, *e*, *o*. Ils perdent facilement leur ammoniaque quand on les laisse à l'air.

Données thermiques. — La chaleur de formation du cyanure d'argent a été déterminée en précipitant l'azotate d'argent, soit par l'acide cyanhydrique, soit par le cyanure de potassium. Ces deux réactions dégagent :

$$AgO,AzO^5 \text{ diss.} + HCy \text{ diss.} = AgCy \text{ précipité} + AzO^5 \text{ dissous} \quad +15^C,72$$
$$AgO,AzO^5 \text{ diss.} + KCy \text{ diss.} = AgCy \text{ précipité} + KO,AzO^5 \text{ diss.} \quad +26^C,57$$

On tire de là pour la réaction :

$$AgO + HCy \text{ dis.} = AgCy \text{ précip.} + HO$$

le même nombre $+ 20^C,9$.

On conclut aussi de là :

$$Ag + Cy \text{ gaz.} = AgCy \quad +3^C,3.$$

Cyanure d'argent et azotate d'argent. — Le cyanure d'argent se dissout dans

1. Reynoso, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLV, p. 111.
2. Schneider, *J. prakt. Chem.*, t. CIV, p. 83.

une solution concentrée d'azotate d'argent et donne par refroidissement de petites aiguilles anhydres qui ont pour composition $AgO,AzO^5 + 2AgCy$. Elles détonent quand on les chauffe. L'eau les décompose.

Acide argentocyanhydrique[1], HCyAgCy? — On l'obtient en précipitant le cyanure double de baryum et d'argent par l'acide sulfurique en proportion équivalente à celle du baryum ; on évapore la solution. Elle a l'odeur de l'acide cyanhydrique; elle est cependant assez stable.

Cyanure double d'argent et de potassium[2]. — Ce composé a été découvert par Ittner. Il s'obtient en dissolvant dans une solution de cyanure de potassium du cyanure, de l'iodure ou du chlorure d'argent, ou même de l'argent métallique. On l'obtient encore par l'action du cyanure de potassium sur le cyanate, le ferrocyanure ou le ferricyanure d'argent.

Ce corps cristallise en octaèdres réguliers, dont les faces sont souvent déprimées vers le centre. Il est incolore, inodore, d'un goût métallique. Suivant Glassford et Napier, le corps donne par évaporation lente de petits rhomboèdres contenant un équivalent d'eau. Dans une évaporation rapide, il se forme au contraire des tables hexagonales anhydres. (D'après Baup, ce prétendu hydrate est un cyanure triple anhydre, d'argent, de potassium et de sodium; nous en parlons un peu plus loin.) Desséché à 105°, il a pour formule KCy,AgCy. Il est fréquemment employé dans l'argenture galvanique; mais on lui ajoute pour cet usage du cyanure de potassium en excès. Il se dissout dans 8 parties d'eau froide (4 parties d'eau à 20°, d'après Baup), dans 1 d'eau bouillante et dans 25 parties d'alcool à 25° à la tempérrture de 20°. Il est inaltérable à la lumière.

Données thermiques :

$$AgCy + KCy \text{ diss.} = AgCyKCy \text{ diss.} + 5^c,6$$

chaleur de dissolution de :

$$AgCy,KCy \qquad -8^c,55.$$

Cyanure double d'argent et de sodium[2]. — Ce sont de petites lamelles anhydres qu'on obtient en dissolvant le cyanure d'argent dans le cyanure de sodium et évaporant la liqueur. Il se dissout à 20° dans 5 parties d'eau et 24 parties d'alcool à 85 pour 100.

Cyanure d'argent, de potassium et de sodium. — Ce composé a pour formule $3(KCy,AgCy) + NaCy,AgCy$. On l'obtient avec le cyanure d'argent et le cyanure de potassium du commerce qui contient toujours du sodium; il a été longtemps confondu avec le cyanure double d'argent et de potassium. Il se dissout dans 4,4 part. d'eau à 15° et dans 22 part. d'alcool à 17° (Baup)[3].

1. Meillet, *N. J. Pharm*, t. III, p. 443.
2. Baup, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LIII, p. 462.
3. Baup, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LIII, p. 466.

Cyanure double d'argent et de baryum. — Ce composé a pour formule BaCy,AgCy + HO ; on le prépare au moyen d'un mélange de carbonate d'argent et de baryte qu'on traite par de l'acide cyanhydrique. Il perd son eau à 100°.

Cyanure double d'argent et de thallium. — Ce sont des cristaux blancs solubles dans l'eau. La solution peut être évaporée au bain-marie sans décomposition.

Cyanures doubles. — Le cyanure double d'argent et de potassium précipite un certain nombre de solutions métalliques en donnant des cyanures doubles d'argent et d'un autre métal. Les sels de zinc, de cadmium, de plomb, de manganèse et de mercure sont précipités en blanc ; les sels ferreux sont précipités en vert, les sels de cobalt en rose pâle, ceux de nickel, de cuivre et de mercure en blanc.

CYANURES D'OR.

L'or et le cyanogène se combinent suivant deux proportions différentes, en donnant le protocyanure AuCy et le tricyanure $AuCy^3$.

Cyanures aureux. — C'est une poudre cristalline, jaune citron, que l'on obtient en décomposant le cyanure double d'or et de potassium par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique ; le mélange des deux liqueurs, qui est limpide à la température ordinaire, se trouble et laisse déposer le cyanure aureux, quand on élève la température à 50°. Il est même bon d'évaporer la liqueur à siccité, puis de reprendre par l'eau et de laver le cyanure aureux pour éliminer le chlorure de potassium. On peut aussi précipiter le chlorure d'or par le cyanure de potassium ; suivant la proportion de ce dernier corps, on obtient un précipité dont la couleur varie du jaune citron à l'orangé. On peut aussi évaporer à sec un mélange de cyanure de mercure et de chlorure d'or ; en reprenant par l'eau, on dissout le chlorure de mercure et il reste le cyanure aureux. Ce procédé laisse à désirer, parce que l'on n'obtient que la moitié du cyanure d'or théorique, à cause d'une combinaison qui se forme entre le cyanure de mercure et le cyanure d'or, combinaison qui est soluble. Quand on traite l'acide aurique par de l'acide cyanhydrique et qu'on évapore à siccité, on obtient du cyanure aureux.

Il est inodore, insipide, inaltérable à l'air, même au soleil quand il est sec ; quand il est humide, il prend une teinte verdâtre. La chaleur le décompose en or et cyanogène, d'après Figuier et Himly. Suivant Proust, il se décompose en dégageant de l'eau, de l'oxyde de carbone, une huile empyreumatique, et laissant un mélange de charbon et d'or métallique. Chauffé à l'air, il brûle en laissant de l'or métallique. La plupart des acides ne le décomposent pas, même à la tempéra-

ture de l'ébullition ; ils le dissolvent même, sans altération, quand il est récemment précipité. L'acide sulfurique et l'eau régale le décomposent lentement à l'ébullition; l'hydrogène sulfuré ne le décompose pas. Il est soluble dans l'ammoniaque et dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; les acides précipitent du sulfure d'or de cette dissolution La solution de ce corps dans l'ammoniaque, à chaud, laisse déposer, par refroidissement, des lamelles grises qui perdent facilement de l'ammoniaque. Une solution bouillante de potasse le décompose en or métallique et cyanure double d'or et de potassium.

Le cyanure d'or se dissout dans l'hyposulfite de soude et dans les cyanures alcalins.

Tricyanure d'or, $AuCy^3$. — Quand on traite du cyanure double de potassium et d'or $KCyAuCy^3$ par un acide, comme le faisait Himly, qui a découvert ce corps, et que l'on évapore, on obtient de petits cristaux incolores. Himly n'a dosé que l'or dans ce composé et il lui donne la formule $AuCy^3,6HO$. D'après Gmelin, ce serait probablement le corps $AuCy^3,HCy,3HO$ que l'on obtiendrait dans cette réaction. En effet, quand on chauffe les cristaux que l'on a obtenus, on remarque d'abord un dégagement d'acide cyanhydrique, puis de cyanogène. On prépare encore ce composé en traitant l'auricyanure de potassium par un excès d'azotate d'argent; il se forme un précipité qui a pour formule $AgCyAuCy^3$. On le lave, on le met en suspension dans de l'eau que l'on acidule avec une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour tout décomposer; la liqueur filtrée est mise à évaporer dans le vide, en présence d'acide sulfurique et de chaux. Quand on chauffe ce corps très doucement, même en présence de l'eau, il se transforme en protocyanure qu'une température plus élevée décompose complètement.

Ce corps fond à 50°. Il n'est pas réduit par l'acide oxalique. L'azotate de mercure le transforme en protocyanure d'or et il se forme simultanément du cyanure de mercure. Il se dissout dans l'eau avec une grande facilité et il est aussi très soluble dans l'alcool et l'éther.

Cyanure auro-ammoniacal — Ce composé, qui a pour formule $AzH^4Cy,AuCy$, s'obtient en mélangeant des solutions saturées d'aurocyanure de potassium et de sulfate d'ammoniaque. Il se forme du sulfate de potasse que l'on précipite, ainsi que l'excès de sulfate d'ammoniaque, par de l'alcool absolu. La liqueur filtrée est alors abandonnée à l'évaporation. Ce sont de petits cristaux incolores ; ils sont anhydres. Entre 200 et 250°, ils dégagent du cyanhydrate d'ammoniaque et il reste du cyanure d'or.

Cyanure aurico-ammoniacal. — Sa formule est $AzH^4Cy,AuCy^3,2HO$; on l'obtient en dissolvant jusqu'à refus de l'oxyde aurique dans du cyanhydrate d'ammoniaque. La solution filtrée est évaporée au bain-marie, puis le résidu est repris par l'eau et mis à cristalliser. On observe, dans cette préparation, des croûtes jaunes qui se forment à la surface. Elles font explosion quand on les chauffe ; elles contiendraient de l'acide cyanhydrique, suivant Berzélius. Le cyanure aurico-ammoniacal cristallise en tables à quatre et à six pans ; il perd son eau à 100° ; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther.

Cyanure auropotassique[1]. — Le procédé le plus commode pour obtenir ce composé consiste à dissoudre le cyanure aureux dans le cyanure de potassium. On peut, suivant Bagration, dissoudre l'or précipité directement dans le cyanure de potassium, surtout en chauffant un peu. On obtient aussi ce composé en dissolvant l'oxyde d'or dans du cyanure de potassium. L'or fulminant se dissout très rapidement dans le cyanure de potassium tiède en donnant du cyanure auropotassique : on dissout 7 parties d'or dans de l'eau régale et on précipite la liqueur par de l'ammoniaque ; on lave bien le précipité et on le dissout dans 6 parties de cyanure de potassium ; on peut recueillir ensuite le cyanure double par évaporation, mais on n'en obtient que peu de pur, parce qu'il cristallise en présence d'un grand excès de potasse. Il est préférable de le traiter par de l'acide chlorhydrique qui précipite le cyanure d'or que l'on purifie par lavage et que l'on dissout ensuite dans du cyanure de potassium.

Le cyanure auropotassique cristallise en lamelles incolores qui sont des prismes orthorhombiques combinés avec les faces de l'octaèdre. Elles sont inaltérables à l'air.

La chaleur décompose ce corps en cyanogène, or et cyanure de potassium. L'iode le décompose en donnant du cyanure d'or, de l'iodure de potassium et il se dégage du cyanogène. Les acides le décomposent lentement, en dégageant de l'acide cyanhydrique et déposant du cyanure d'or. Le chlorure mercurique le décompose de même; il se forme du chlorocyanure de mercure et de potassium KCl,HgCy et il se précipite du cyanure d'or. Ce composé se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 0,8 part. d'eau bouillante ; il est très peu soluble dans l'alcool.

Cyanure auropotassique chloré, $KCy,AuCy,Cl^2,2HO$ — On obtient ce composé en traitant par le chlore l'un des deux composés suivants. Il est très soluble et cristallise en aiguilles incolores. Elles perdent leur eau dans le vide et se décomposent à 160°.

Cyanure auropotassique bromé, $KCy,AuCy,Br^2,6HO$. — On l'obtient en traitant le cyanure auropotassique par le brome. Par évaporation en présence de l'acide sulfurique, il donne de petites aiguilles jaunâtres. Il se décompose vers 150°.

Cyanure auropotassique iodé, $KCy,AuCy,I^{2}\,2HO$. — On l'obtient aussi par l'union directe de l'iode et du cyanure auropotassique. Ce sont de petites aiguilles d'un brun foncé, assez solubles, et se décomposant vers 90°.

Cyanure auricopotassique. — Il a pour formule $KCy,AuCy^3$. On obtient ce composé en introduisant 7 parties d'or dans une solution parfaitement neutre de chlorure d'or et versant peu à peu cette dissolution dans une solution concentrée de 8 parties de cyanure de potassium. Il se dépose par refroidissement des cristaux incolores que l'on purifie en les faisant cristalliser de nouveau. Il est très important de se servir d'une solution neutre de chlorure d'or ; car, sans cela, c'est le cyanure auropotassique que l'on obtient.

1. Lindbour, *Bull Soc Chim.*, t. XXIX, p. 417.

Ce sont des tables incolores ; elles contiennent de l'eau, probablement 1 1/2 équivalents dont elles abandonnent 1 équivalent dans le vide ou à 100°, le restant ne partant qu'à 200°. Si on les chauffe davantage, elles fondent en un liquide brun, en dégageant 2 équivalents de cyanogène et se transformant en cyanure auropotassique. Le chlore ne décompose ce corps qu'à chaud en donnant du chlorure de cyanogène; les acides ne le décomposent pas immédiatement. Le chlorure mercurique en précipite du cyanure aurique.

La dissolution de ce sel dissout l'iode, qui se substitue à 2 équivalents de cyanogène en donnant un composé étudié plus loin et qui est le type d'un certain nombre d'autres.

Cyanure aurosodique, NaCy,AuCy. — On le prépare par double décomposition entre le cyanure aurobarytique et le sulfate de soude. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool; il cristallise en écailles anhydres qui se décomposent vers 200°. Ce sel s'unit à l'iode et au brome comme le cyanure auropotassique, en donnant des composés ayant même formule : le composé bromé est plus stable ; il cristallise avec 4 équivalents d'eau.

Cyanure aurobarytique, BaCyAuCy,2HO. — On prépare ce corps en traitant un mélange de cyanure d'or et de carbonate de baryte par de l'acide cyanhydrique; on obtient ainsi des écailles blanches, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau; elles perdent leur eau à 100°. Ce composé s'unit directement à l'iode en donnant le corps $BaCy,AuCyI^2,10HO$, qui sert à obtenir les dérivés bromé et chloré correspondants. Ce sont des corps très solubles et peu stables, surtout le composé iodé. Le composé bromé a pour formule :

$$BaCy,AuCyBr^2,10HO,$$

et le composé chloré :

$$BaCy,AuCyCl^2,8HO.$$

Cyanure aurostrontique. — Sa préparation est analogue à celle du cyanure aurobarytique; ce sont des cristaux confus, répondant à la formule $SrCy,AuCy,3HO$. Ils donnent aussi avec l'iode, le brome et le chlore des dérivés qui ont les formules suivantes :

Dérivé chloré. . . . $SrCy,AuCyCl^2$, 8HO
— bromé. . . . $SrCy,AuCyBr^2$, nHO très soluble,
— iodé. . . . . $SrCy,AuCy\ I^2$, 10HO peu soluble.

Cyanure aurocalcique. — Préparation et formule analogues à celles du composé de strontium. Il contient comme lui 3 équivalents d'eau. Il est très soluble, et perd toute son eau à 160°. Il se combine aussi avec le brome et l'iode en donnant les composés $CaCy,AuCyBr^2,10HO$ et $CaCy,AuCyI^2,10HO$.

Cyanure aurocadmique. — C'est un précipité blanc que l'on peut faire cristalliser en le mettant dans de l'eau bouillante. On l'obtient par double décomposition entre le sulfate de cadmium et le cyanure aurobarytique. Sa formule est CdCy,AuCy;

il s'unit au brome en donnant le composé $CdCy,AuCyBr^2 6HO$; ce corps est très soluble.

Cyanure aurozincique. — Composé obtenu comme le précédent et ayant pour formule $ZnCy,AuCy$; il se décompose à 250°. Il s'unit au brome en donnant des lamelles jaunes, très solubles, perdant 7HO à 100°. Leur formule est :

$$ZnCyAuCyBr^2,8HO.$$

Le dérivé chloré est blanc, très soluble et a pour formule $ZnCy,AuCyCl^2,7HO$.

Cyanure aurocobaltique. — Ce sont de petits cristaux d'un jaune rougeâtre que l'on obtient en mélangeant des solutions d'azotate de cobalt et de cyanure auropotassique ; il se dépose par évaporation spontanée. Il a perdu toute son eau à 150° et il se détruit vers 310°. Il s'unit au brome et à l'iode en donnant des corps peu solubles dont la formule est $CoCy,AuCyBr^2,9HO$ et $CoCy,AuCyI^2,10HO$.

Cyanure auricocobaltique. — C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, que l'on obtient par double décomposition.

Cyanure auro-argentique, $AgCy,AuCy$. — Il s'obtient par double décomposition entre l'azotate d'argent et le cyanure auropotassique.

Cyanure aurico-argentique, $AgCy,AuCy$. — C'est un précipité blanc que l'on obtient par double décomposition.

Les dissolutions d'étain, de manganèse de plomb et de fer donnent avec le cyanure auropotassique des précipités blanc jaunâtre, blanc, blanc vert.

CYANURES DE PLATINE.

On connaît le cyanure platineux, qui a pour formule $PtCy$; on a admis l'existence de deux autres cyanures, $PtCy^2$ et Pt^2Cy^3, que l'on n'a pu isoler, mais qui forment des combinaisons avec des cyanures ou d'autres sels, $PtCy^2,KCl$ et $Pt^2Cy^3,2MCy$; ces derniers sels, que l'on a appelés platinicyanures, tandis que l'on nomme les cyanures doubles, contenant le cyanure platineux, des platinocyanures, paraissent avoir, d'après des recherches plus récentes de M. Hadow, une tout autre composition ; ils ne contiendraient pas Pt^2Cy^3, mais bien $PtCy$. Le composé $PtCy^2,KCl$ est aussi rattaché aux platinocyanures. Nous reviendrons sur ce sujet à propos des platinicyanures.

Cyanures platineux, PtCy. — On prépare ce corps en décomposant le platinocyanure de mercure par la chaleur, ou, ce qui revient à peu près au même, le mélange de chlorure de mercure et de platinocyanure de potassium. Il se forme dans cette dernière préparation du chlorure de potassium que l'on sépare par lavage du cyanure platineux insoluble. On peut aussi décomposer à 300° le platinocyanure d'ammonium qui se dédouble en cyanure d'ammonium volatil et cyanure platineux qui reste inaltéré; l'acide platinocyanhydrique, bouilli avec l'acide chlorhydrique, se dédouble aussi en acide cyanhydrique qui est plus ou moins détruit et en cyanure platineux qui ne subit aucune décomposition.

Le cyanure platineux est une poudre dont la couleur varie du vert jaunâtre au jaune de soufre, quand il est humide; séché, il est brun et a une poussière jaune de soufre. Quand on chauffe ce corps, il se décompose et laisse du platine métallique. Il est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis; il se dissout dans les cyanures alcalins en donnant des platinocyanures.

Le cyanure de platine se combine à l'ammoniaque en donnant un composé AzH^3PtCy que l'on peut considérer comme un cyanure de platinosammonium. Ce corps s'obtient en faisant digérer du chlorure de platinosammonium avec du cyanure d'argent. La liqueur filtrée est mise à évaporer et elle donne des cristaux d'un jaune pâle qui sont plus solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque que le platinocyanure de diplatinosammonium qui a la même composition centésimale que ce corps :

$$\left.\begin{matrix} AzH^2Pt,AzH^4 \\ Pt \end{matrix}\right\} Cy^2.$$

Nous étudierons ce corps à propos des platinocyanures.

Acide platinocyanhydrique. — Ce composé a pour formule HCy,PtCy. On prépare ce corps en décomposant par l'hydrogène sulfuré le précipité que donne le nitrate mercureux dans le platinocyanure de potassium. On filtre ensuite la liqueur pour séparer le sulfure de mercure formé; puis on l'évapore lentement. On peut remplacer dans cette préparation le sel de mercure par celui de cuivre; on peut aussi décomposer le platinocyanure de baryum par une proportion convenable d'acide sulfurique.

Il est bon de faire recristalliser dans de l'alcool le produit obtenu par un de ces procédés. L'acide platinocyanhydrique cristallise en prismes dont la couleur est assez variable avec le mode de préparation employé. Il présente, en général, des couleurs irisées; tantôt il est vermillon, tantôt couleur de cuivre ou d'or avec un reflet verdâtre, quand la solution a été évaporée rapidement. Il ne se décompose pas à 100°, il jaunit seulement; il ne commence à se décomposer que vers 140°, en acide cyanhydrique et cyanure de platine. L'acide platinocyanhydrique est déliquescent; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il décompose les carbonates. L'acide sulfurique le détruit à chaud. Quand on mélange sa solution alcoolique avec un peu d'acide nitrique et que l'on étend cette liqueur sur un verre, si on le chauffe d'abord doucement pour volatiliser l'eau, puis fortement pour décomposer le corps, on obtient un dépôt de platine métallique, formant un miroir très brillant.

Platinocyanure d'ammonium. — Sa formule est $AzH^4PtCy^2,2HO$. Ce com-

posé s'obtient en dissolvant du cyanure de platine dans du cyanhydrate d'ammoniaque. On peut aussi l'obtenir en traitant le platinocyauure de potassium par le sulfate d'ammoniaque ; on le prépare aussi quelquefois en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans de l'acide platinocyanhydrique en excès ; on l'obtient encore par double décomposition entre le platinocyanure de baryum et le carbonate d'ammoniaque.

Ce corps cristallise en prismes d'un jaune citron foncé, avec une belle fluorescence bleue à la surface. Ils contiennent 2 équivalents d'eau qu'ils abandonnent à 150°. Ce sel se dissout dans son poids d'eau et dans une quantité d'alcool encore plus petite.

Platinocyanure de potassium. — Ce corps a été obtenu par Gmelin, en dissolvant du platine dans du ferrocyanure de potassium ou du cyanure de potassium fondu. On le prépare en chauffant au voisinage du rouge de l'éponge de platine avec du ferrocyanure de potassium. Il faut rester entre certaines limites de température pour que le ferrocyanure soit décomposé par le platine et pour que le platinocyanure formé ne soit pas décomposé par la chaleur. On dissout ensuite la masse dans l'eau, on évapore le liquide à une douce chaleur et on le fait cristalliser. Une nouvelle cristallisation est nécessaire pour le purifier. On peut aussi traiter une solution de cyanure de potassium par du chlorure platineux qui s'y dissout[1]. Mais on n'obtient ainsi qu'une petite quantité de platinocyanure pur, parce que l'eau mère qui contient le chlorure de potassium retient encore une quantité considérable de platinocyanure. Pour utiliser cette eau mère, on la traite par l'acide sulfurique, qui décompose à la fois le chlorure de potassium en acide chlorhydrique et le platinocyanure en mettant en liberté du protocyanure de platine ; on le lave et on le dissout dans une solution concentrée de cyanure de potassium que l'on fait bouillir, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque (ce qui indique que tout le cyanate de potasse que contenait le cyanure a été décomposé) ; on le laisse alors cristalliser (Knopp) ; on peut aussi traiter une solution concentrée de cyanure de potassium par une solution concentrée de bichlorure de platine (Meillet). D'après Martius, on obtient encore ce composé en traitant le chloroplatinate d'ammoniaque par de la potasse caustique, puis dissolvant le mélange des deux dans une solution concentrée et bouillante de cyanure de potassium. La potasse est nécessaire pour empêcher la formation de platinocyanure d'ammonium, On obtient ainsi un sel parfaitement pur.

Le platinocyanure de potassium cristallise en prismes du système orthorhombique ; angle du prisme 97°. Il est jaune par transmission et par réflexion, il est bleu dans le voisinage de l'axe principal, jaune dans une direction perpendiculaire.

Ces cristaux s'effleurissent à l'air, en devenant d'abord blancs, puis orangés. Ils ne se décomposent pas, au-dessous de 600 degrés. L'acide sulfurique les décompose à chaud, en précipitant du cyanure platineux et mettant en liberté de l'oxyde de carbone. Il est très soluble dans l'eau chaude et peu dans l'eau froide.

Le platinocyanure de potassium précipite en blanc les sels de mercure quand ceux-ci ne sont pas en excès ; le précipité est d'un beau bleu. Il peut servir à caractériser les platinocyanures.

1. Knopp, *Chemisches Centralblatt.* Nouv. série, t. IV, p. 17, et *Répert. Chim. pure*, t. I, page 249.

Platinocyanure de sodium, $NaPtCy^2$. — On l'obtient en faisant bouillir un excès de platinocyanure de cuivre avec du carbonate de soude, filtrant et évaporant. Ce sont de grands cristaux transparents, incolores, appartenant au système du prisme clinorhombique. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool ; ils précipitent l'azotate mercureux en rouge.

Platinocyanure potassico-sodique. — Sa formule est $NaK,Pt^2Cy^4,6HO$. On obtient ce composé en faisant cristalliser un mélange des solutions des deux platinocyanures ou en traitant le platinocyanure de cuivre par un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Les cristaux sont orangés par transmission et bleus par réflexion, ils ont en même temps une fluorescence verte. Ils cristallisent dans le système clinorhombique.

Platinocyanure de baryum. — Le procédé le plus commode pour obtenir ce corps consiste à traiter le platinocyanure de cuivre par la baryte à l'ébullition ; on enlève ensuite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. On a proposé aussi de chauffer dans de l'eau, un peu au-dessous de 100°, un mélange de chlorure platineux et de carbonate de baryte dans lequel on fait passer de l'acide cyanhydrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On peut aussi préparer un acide platinocyanhydrique impur de la façon suivante : On décompose le platinocyanure de potassium par l'acide sulfurique et on précipite le sulfate de potasse formé par un mélange d'alcool et d'éther ; la liqueur filtrée qui contient de l'acide platinocyanhydrique est alors traitée par du carbonate de baryte et il se forme du platinocyanure de baryum.

Ce corps cristallise avec 4 ou 5 équivalents d'eau, dans le système du prisme orthorhombique. A 180°, il perd toute son eau sans se décomposer. Les cristaux sont verts dans la direction de l'axe principal et d'un jaune citron dans une direction perpendiculaire. Leur densité est 3,054. Un litre d'eau en dissout 30 grammes à 16° ; ils sont beaucoup plus solubles à 100.

Platinocyanure de baryum et de potassium. — La formule est $BaKPt^2Cy^4$. On l'obtient par l'évaporation d'un mélange des deux platinocyanures. Il est d'une nuance bleue irisée.

Platinocyanure de strontium. — Ce sel s'obtient comme le composé correspondant de baryum en neutralisant l'acide platinocyanhydrique par le carbonate de strontiane ou le platinocyanure de cuivre par la strontiane hydratée. Il a pour formule $Sr,PtCy^2,5HO$. Ce corps, exposé à l'air, perd une partie seulement de son eau ; dans l'air sec, il en perd une nouvelle quantité ; à 150° il est anhydre. Ces changements dans la composition expliquent les changements de couleur que l'on observe avec ce sel. Quand on le retire de sa dissolution, il est transparent et incolore ; exposé à l'air, il devient violet ; dans l'air desséché par l'acide sulfurique, il devient pourpre ; à 100°, il est opaque et de couleur orangée avec des reflets bleus. A 150°, il est blanc, mais la plus légère trace d'eau lui donne une nuance noire pourpre. On a proposé d'utiliser cette réaction pour reconnaître la présence de l'eau (dans l'alcool par exemple).

Platinocyanure de strontium et de potassium, $SrKPt^2Cy^4$. — On l'obtient par l'évaporation d'un mélange des deux platinocyanures ; ce sont des cristaux appartenant au système du prisme clinorhombique et jaunes irisés à leur surface.

Platinocyanure de calcium, $Ca,PtCy^2,5HO$. — On obtient ce corps en précipitant le sel de cuivre par de la chaux, saturant l'excès de chaux par de l'acide carbonique, filtrant et évaporant. Ce sont de petites paillettes, très solubles, qui perdent leur eau à 140°. Il est jaune orangé et vert par transmission, bleu par réflexion.

Platinocyanure de calcium et de potassium, $KCaPt^2Cy^4$. — Il s'obtient au moyen des deux platinocyanures ; il a une couleur dorée.

Platinocyanure de thallium. — Il est incolore et a pour formule $TlPtCy^2$. On l'obtient en neutralisant l'acide platinocyanhydrique par le carbonate de thallium en proportion équivalente ; avec un excès de ce dernier sel, on obtient une combinaison $TlPtCy^2,TlOCO^2$ en cristaux rouges que l'on a décrits quelquefois pour le platinocyanure de thallium[1].

Platinocyanure de magnésium, $MgPtCy^2$. — On prépare ce corps en précipitant le platinocyanure de baryum par le sulfate de magnésie ; on filtre, on évapore à siccité et on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther bouillant. Il cristallise en prismes qui sont rouges par transmission et verts au milieu, bleus aux extrémités, par réflexion. Il contient à la température ordinaire 7 molécules d'eau de cristallisation ; il en perd une entre 40° et 50°, et sa couleur de rouge devient jaune ; à 210°, le platinocyanure perd encore 4 équivalents d'eau, en devenant blanc. Entre 300° et 400°, il perd le reste de son eau et redevient jaune. Il est très soluble dans l'eau et sa solution est presque incolore.

Platinocyanure de magnésium et de potassium. — On a obtenu une fois ce sel accidentellement en préparant du platinocyanure de magnésium. Sa formule est $MgKPt^2Cy^4,7HO$.

Platinocyanure de cérium[2], $CePtCy^2,6HO$. — On prépare ce composé par double décomposition entre le platinocyanure de baryum et le sulfate céreux. On évapore à siccité, après s'être débarrassé du sulfate de baryte par filtration ; la masse, reprise par l'alcool chaud, est filtrée et évaporée de nouveau à siccité ; on la reprend par l'alcool et on la fait cristalliser. Ce sont des prismes jaunes, fluorescents, dont la surface est bleue au milieu, verte près des arêtes. Dans l'air sec, ils perdent trois équivalents d'eau ; ils perdent le reste à une température plus élevée, mais en se décomposant.

Platinocyanure de lanthane[3], $La,PtCy^2,6HO$. — Il se prépare comme le sel

1. *Chemical News*, t. XXXV, p. 272.
2. Czudnowicz, *J. für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 16 ; Jolin, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 535.
3. Czudnowicz, *J. für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 31.

de cérium. Ce sont des prismes orthorhombiques jaunes par transmission, bleus par réflexion ; ils perdent 3HO dans l'air sec en devenant écarlates, puis 2HO dans le vide en devenant d'un jaune brun.

Platinocyanure de thorium, $ThPt^2Cy^4,16HO$. — Prismes aplatis, verdâtres, cristallisant dans le système orthorhombique.

Platinocyanure d'yttrium, $YtPtCy^2,7HO$. — Cristaux rouges par transmission, verts ou violets par réflexion, suivant l'incidence. Il perd 6 équivalents d'eau vers 100°.

Platinocyanure de glucinium, $GlPtCy^2$. — Il cristallise en prismes à faces courbes.

Platinocyanure de glucinium et de magnésium. — Ce sont de petites aiguilles réunies en sphères et ayant pour formule Mg^2 Gl $(PtCy^2)^3,16HO$.

Platinocyanure d'erbium. — Analogue à celui d'Yttrium.

Platinocyanure de zincammonium, $AzH^3Zn,PtCy^2$. — Ce sont de gros cristaux incolores que l'on obtient en traitant le platinocyanure de potassium par une solution ammoniacale de chlorure de zinc.

Platinocyanure de cadmium, $CdPtCy^2$. — C'est le précipité blanc qui se forme quand on verse du chlorure de cadmium dans un platinocyanure soluble. Il est anhydre, blanc jaunâtre avec quelques reflets irisés.

Platinocyanure de cadmammonium. — Sa formule est $(AzH^3Cd)PtCy^2,2HO$. On l'obtient sous forme d'aiguilles blanches assez peu stables, par l'évaporation d'une solution ammoniacale du dernier corps.

Platinocyanure de plomb, $Pb,PtCy^2$. — C'est le précipité blanc jaunâtre que l'on obtient par double décomposition entre les sels de plomb et les platinocyanures solubles.

Platinocyanure de cobaltammonium. — C'est le précipité couleur chair que l'on obtient par double décomposition entre le platinocyanure de potassium et le chlorure de cobalt ammoniacal. La formule est $AzH^3Co,PtCy^2$.

Platinocyanure de nickelammonium. — Ce sont des aiguilles violettes que l'on prépare au moyen du platinocyanure de potassium et de l'azotate de nickel ammoniacal, $AzH^3Ni,PtCy^2$.

Platinocyanure de cuivre, $CuPtCy^2$. — C'est un précipité que l'on obtient avec le platinocyanure de potassium et le sulfate de cuivre. Il est insoluble dans l'eau et les acides. A l'état précipité, il est vert ; chauffé en vase clos, il se décom-

pose en mettant en liberté du cyanogène et il reste une masse noire composée, suivant Schafarik, d'oxyde de cuivre et de platine métallique.

Platinocyanure de cuprammonium. — La formule est $(AzH^3Cu)PtCy^2,HO$. Il s'obtient en traitant le platinocyanure de potassium par l'azotate de cuivre ammoniacal ; on peut aussi dissoudre le platinocyanure de cuivre dans l'ammoniaque. Il cristallise en aiguilles d'un bleu foncé qui perdent leur ammoniaque à 140°, en devenant vertes.

Platinocyanure de mercure, $Hg,PtCy^2$. — Ce composé se forme quand on précipite le platinocyanure de potassium par du chlorure mercurique. On aurait, d'après Rammelsberg, avec l'azotate mercureux un composé bleu qui serait une combinaison d'azotate mercureux et de platinocyanure de mercure.

Platinocyanure d'argent, $Ag,PtCy^2$. — C'est le précipité blanc que l'on obtient en versant du platinocyanure de potassium dans une dissolution d'azotate d'argent.

Platinocyanure d'argent-ammonium.— On l'obtient par l'action du platinocyanure de potassium sur de l'azotate d'argent ammoniacal ou sur une dissolution de carbonate d'argent dans le carbonate d'ammoniaque. Ce sont des paillettes un peu solubles dans une eau très ammoniacale. Sa teinte est couleur de chair, mais elle est très pâle.

Platinocyanure de platine, $Pt,(PtCy^2)^2$. — Ce corps est mal connu ; suivant Gerhardt, c'est le précipité décrit plus haut sous le nom de cyanure platineux ; c'est probablement ce composé, mais impur.

Platinocyanure de platinodiammonium. — La formule est : $[AzH^3(AzH^3Pt)]PtCy^2$. — Nous avons déjà décrit sous le nom de cyanure de platinosammonium un corps qui a la même composition centésimale que celui-ci et qui en diffère principalement par sa solubilité dans l'eau. On obtient le platinocyanure de platinodiammonium en précipitant une solution de chlorure platineux dans l'ammoniaque par du platinocyanure de potassium. C'est un précipité blanc, cristallin, très peu soluble dans l'eau froide ; on peut aussi le préparer en faisant passer un courant de cyanogène gazeux dans une solution de platinodiamine, contenant du carbonate d'ammoniaque. Reiset conseille l'action du cyanure de potassium sur le chlorure de platinodiammonium. On peut séparer le platinocyanure du chlorure de potassium par deux ou trois cristallisations successives ; avec les autres méthodes la purification est beaucoup plus longue.

Le platinocyanure de platinodiammonium, très peu soluble dans l'eau froide, se dissout assez bien dans l'eau bouillante ; il cristallise par refroidissement. Il est incolore ; desséché et chauffé dans un tube, il dégage de l'ammoniaque. Il se dissout dans la potasse, sans mettre en liberté d'ammoniaque. Il brûle lorsqu'on le chauffe au contact de l'air en laissant un résidu de platine spongieux. Il se dissout dans les acides étendus sans se décomposer. Sous l'influence des acides

sulfurique ou azotique concentrés, il se décompose en donnant des produits qui n'ont pas été étudiés.

La réaction de ce corps sur l'azotate d'argent montre bien que ce composé est le platinocyanure de platinodiammonium. Il donne, en effet, avec ce sel un précipité blanc qui est du platinocyanure d'argent, et il reste dans la liqueur un composé que l'on peut faire cristalliser et qui est de l'azotate de platinodiammoniaque.

Platinicyanures. — On a longtemps désigné sous ce nom des composés obtenus en traitant les platinocyanures par des agents oxydants tels que le chlore, le brome, l'acide azotique. On leur attribuait la formule $M^2Pt^2Cy^5$ ou $2MCy,Pt^2Cy^3$ et on leur faisait jouer le même rôle que les ferricyanures. Mais il résulte des travaux publiés en 1862 par M. Hadow[1] (Hadow, *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, XIV, p. 106) que l'on doit considérer les corps obtenus dans ces actions oxydantes d'une tout autre façon. En voici les principales raisons : si le platinocyanure s'oxyde et devient $M^2Pt^2Cy^5$, il y a à la fois séparation d'oxyde du métal et de cyanure platineux et le rapport du métal au platine reste le même dans le platinocyanure ou dans le platinicyanure, fait qui concorde difficilement avec la stabilité du platinocyanure. La réaction est :

$$3MPtCy^2 + O = M^2Pt^2Cy^5 + MO + PtCy.$$

Un autre fait infirme la formule des platinicyanures, c'est celui-ci : le platinicyanure traité par la potasse doit se transformer en platinocyanure en enlevant un équivalent de cyanogène et se transformant en cyanure de potassium selon la formule :

$$M^2Pt^2Cy^5 + KO + M = 2MPtCy^2 + MO + KCy.$$

Or on n'observe jamais la formation de cyanure de potassium dans cette expérience. Enfin l'existence d'un sel $KClPtCy^2$ comme produit ultime de l'action du chlore sur les platinocyanures s'explique mal, d'après M. Hadow, par la théorie des platinicyanures.

Suivant M. Hadow, les composés obtenus dans l'action du chlore, du brome, de l'acide azotique, sur les platinocyanures, sont des combinaisons de platinocyanures avec le chlore, le brome, l'acide hypoazotique. Voici sur quoi il s'appuie. Il était difficile de déterminer directement le poids de chlore que contenaient ces corps en présence du cyanogène et devant l'équivalent élevé du platine; il a alors cherché combien il fallait de chlore pour transformer les platinocyanures et les platinicyanures en un même composé, le corps $KCl,PtCy^2$. Il trouva que 6 équivalents de platinocyanure exigeaient 6 équivalents de chlore et que 6 équivalents de platinicyanure en exigeaient seulement 5. De là il résulte que les platinicyanures sont une combinaison de 6 équivalents de platinocyanure avec un équivalent de chlore : leur formule brute est donc $(MPtCy^2)^6Cl$. Remarquons que cette formule explique à la fois pourquoi il ne se produit pas de cyanure dans l'action de la potasse, et pourquoi ce corps jouit de propriétés oxydantes ; c'est grâce au chlore qu'il contient. Voici maintenant comment M. Hadow dispose cette formule : il considère ces

1. Hadow *Chemical News*, 1860, p. 183, et *Rép. Chimie pure*, t. II, p. 220.

corps comme des combinaisons de platinocyanures et du corps $MClPtCy^2$ qu'il nomme perchloroplatinocyanure $(M,PtCy^2,Cl)$, et alors il écrit ainsi ce que l'on appelait les platinicyanures : $5(K,PtCy^2),(K,PtCy^2,Cl)$. On peut aussi les écrire $K.PtCy^2,Cl\frac{1}{6}$. On voit alors que si l'on appelle ces corps des chloroplatinocyanures, le corps $K,PtCy^2,Cl$ doit se nommer perchloroplatinocyanure. Autrefois on considérait ce corps comme une combinaison de chlorure de potassium et de cyanure platinique qui n'est pas connu.

Voici sur quels faits M. Hadow s'appuie pour écrire ainsi la formule de ces corps :

1° (Analyse.) Quand on précipite un platinicyanure alcalin par une dissolution d'un sel de zinc, il se forme du platinocyanure de zinc insoluble et il reste dans la liqueur du perchloroplatinocyanure.

2° (Synthèse.) Quand on mêle deux solutions en proportions convenables de platinocyanure alcalin avec le perchloroplatinocyanure correspondant, on obtient par cristallisation le corps que l'on appelait platinicyanure, en cristaux d'une couleur cuivrée.

On connaît des composés analogues où le chlore est remplacé par le brome ou par l'acide hypoazotique ou par le groupe SO^4. On ne connaît pas de dérivés iodés

Chloroplatinocyanure de potassium. — Ce composé a pour formule $(K,PtCy^2)^5(K,PtCy^2,Cl)21HO$. Le procédé indiqué par Knopp consiste dans l'action d'un courant de chlore à travers une solution chaude de platinocyanure de potassium en solution assez concentrée pour que la liqueur dépose des cristaux par refroidissement. On purifie le corps en le pressant, puis on le fait cristalliser dans une liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique. Hadow propose un autre procédé, parce que celui-là donne un produit partiellement décomposé, durant les cristallisations successives. Ce chimiste préfère prendre la sixième partie d'une solution de platinocyanure, la traiter par un excès de chlore de façon à la transformer complètement en perchloroplatinocyanure ; on ajoute alors les $\frac{5}{6}$ de la liqueur qui n'ont pas subi l'action du chlore et l'on évapore le mélange ; on a ainsi un sel d'une pureté absolue.

Ce composé cristallise en prismes verts par transparence et présentant par réflexion un éclat métallique cuivré. Il se dissout dans l'eau en donnant une dissolution incolore ; il est insoluble dans l'alcool. Quand on le chauffe à 100°, il perd 18 équivalents d'eau et le reste à 186° ; il verdit vers cette température, puis devient jaune à 200°.

Bromoplatinocyanure de potassium $(K,PtCy^2)^5(K,PtCy^2,Br)$. — On obtient ce composé comme le précédent, en substituant seulement le brome au chlore.

Chloroplatinocyanure d'ammonium $(AzH^4,PtCy^2)^5(AzH^4,PtCy^2,Cl)15HO$. — Ce sont des aiguilles ayant un éclat doré. Elles deviennent gris d'acier à 150° et jaunes vers 180°, mais elles se décomposent en partie. (Weselsky.)

Chloroplatinocyanure de lithium. — Sa formule est $(Li,PtCy^2)^5(Li,PtCy^2,Cl$ $40HO$. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool. (Weselsky.)

Chloroplatinocyanure de magnésium. — C'est une masse bleuâtre, d'aspect satiné, dû à un enchevêtrage d'aiguilles microscopiques. (Weselsky.)

Nitroplatinocyanure de plomb $(Pb,PtCy^2)^5[Pb,PtCy^2(AzO^4)]53HO$. — Pour obtenir ce corps, on dissout le platinocyanure de plomb dans de l'acide azotique étendu; il se dépose de longues aiguilles, par refroidissement. On peut aussi traiter un mélange de platinocyanure de potassium et d'acétate de plomb en solution concentrée par de l'acide azotique étendu. Ce sont des cristaux rouges, à reflets bleus. Vers 40°, ils perdent 10 équivalents d'eau et deviennent couleur vermillon. Entre 50° et 60° ils prennent une couleur rouge-cerise, puis couleur chair. A 200°, ils ont perdu toute leur eau et sont devenus blancs.

Acide perchloroplatinocyanhydrique. — Corps très soluble; sa formule est $HPtCy^2Cl4HO$.

Acide perbromoplatinocyanhydrique. — C'est une masse cristalline très soluble que l'on prépare par double décomposition entre le sel de baryum correspondant et l'acide sulfurique. Sa formule est $H,PtCy^2,Br,4HO$.

Perchloroplatinocyanure d'ammonium. — Ce sont des tables clinorhombiques ($a : b : c = 1,6511 : 1 : x$ et $ac = 69°83'$), incolores que l'on obtient par double décomposition avec le perchloroplatinocyanure de baryum et le sulfate d'ammoniaque. Sa formule est $AzH^4,PtCy^2,Cl2HO$.

Perbromoplatinocyanure d'ammonium. — Préparation analogue à celle du corps précédent. Il cristallise en lamelles appartenant au système triclinique. La formule est $AzH^4,PtCy^2,Br$.

Perchloroplatinocyanure de potassium. — La formule est $K,PtCy^4,Cl,2HO$. On l'a considéré longtemps comme une combinaison de chlorure de potassium et de bicyanure de platine. Mais, d'après ce que nous avons vu au sujet des expériences de Hadow, il vaut mieux le considérer comme le terme ultime de la chloruration du platinocyanure de potassium. On le prépare en faisant passer un courant de chlore dans une solution chaude de platinocyanure de potassium et assez concentrée pour que les cristaux du nouveau corps se déposent par refroidissement.

Ces cristaux appartiennent au type anorthique. Il s'effleurissent à l'air; quand on les chauffe, ils dégagent du cyanogène et il reste du chlorure de potassium et du cyanure platineux, si l'on n'a pas atteint la température de décomposition de ce corps, auquel cas il ne reste que du platine métallique et du chlorure de potassium. Les corps réducteurs comme l'acide sulfureux, le zinc, l'ammoniaque, le décomposent en donnant du platinocyanure.

Perbromoplatinocyanure de potassium, $K,PtCy^2,Br$. — Petites tables anhydres, jaunes, décomposées à 200°; elles paraissent clinorhombiques.

Periodoplatinocyanure de potassium. — Cristaux d'un bleu violacé, inaltérables à l'air.

Perchloroplatinocyanure de baryum. — Ce sont des cristaux jaunes, très solubles, que l'on obtient par l'action du chlore sur le platinocyanure de baryum. Sa formule est $Ba,PtCy^2,Cl$.

Il cristallise dans le système du prisme droit à base carrée :

$$\frac{a}{c} = 1{,}102.$$

Perbromoplaticyanure de baryum. — Cristaux jaunes monochroïques, très solubles dans l'eau et l'alcool, isomorphes avec les précédents, prismes droits à base carrée :

$$\frac{a}{c} = 1{,}1495.$$

Ils se préparent d'une façon analogue ; leur formule est : $Ba,PtCy^2,Br,5HO$.

Periodoplatinocyanure de baryum, $Ba,PtCy^2,I,HO$. — Ce sont des cristaux bleu foncé, très solubles et peu stables.

Perbromoplatinocyanure de strontium, $Sr,PtCy^2,Br,7HO$. — Grandes lames orthorhombiques jaunes, s'efflcurissant à l'air.

Perbromoplatinocyanure de lithium, — Rouge, extrêmement déliquescent.

Perbromoplatinocyanure d'aluminium, $Al^2(PtCy^2,Br)^3,22HO$. — Ce sont des tables rectangulaires, déliquescentes.

Perbromoplatinocyanure de zinc, $Zn,PtCy^2,Br,5HO$. — Jaune rougeâtre, peu soluble.

Perbromoplatinocyanure de cadmium. — Ce corps est isomorphe avec le suivant, le sel manganeux.

Perchloroplatinocyanure de manganèse, $Mn,PtCy^2,Cl,2HO$. — C'est une poudre cristalline, blanche, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Perbromoplatinocyanure de cobalt, $Co,PtCy^2,Br,5HO$. — Composé rougeâtre, peu soluble.

Perbromoplatinocyanure de nickel. — Poudre cristalline, peu soluble, de couleur orangée.

Perbromoplatinocyanure de plomb. — Il cristallise dans le système du prisme clinorhombique ($a : b : c = 1{,}1355 : 1 : x$; $ac = 46°37'5$) ; il est rouge ; sa formule est : $Pb,PtCy^2,Br,2HO$.

CYANURES DE PALLADIUM

On connaît deux cyanures : le cyanure palladeux PdCy et le cyanure palladique $PdCy^2$. C'est le sel palladeux qui est le plus stable, comme cela arrive, du reste, pour tous les sels du palladium.

Cyanure palladeux, PdCy. — On peut l'obtenir en précipitant une solution d'un sel palladeux par du cyanure de mercure; le précipité ne se forme pas instantanément si les liqueurs sont trop étendues. On doit éviter d'employer le nitrate palladeux, car le précipité qui se forme ainsi, une fois séché, détone quand on le chauffe. Berzélius attribue cette propriété à une combinaison du cyanure palladeux avec le nitrate. En présence d'un acide, on peut ne pas avoir le précipité de cyanure. On prépare aussi ce corps en faisant bouillir de l'oxyde palladeux avec le cyanure de mercure (Wollaston).

Le cyanure palladeux se présente sous forme d'une poudre d'un blanc jaunâtre, qui se décompose quand on la chauffe en cyanogène et palladium. Les acides ne le décomposent pas ; l'oxyde de mercure non plus. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant un cyanure de palladiosammonium sur lequel nous reviendrons. Il se dissout dans les solutions de cyanure de potassium en donnant un sel double. Il se dissout aussi dans l'acide cyanhydrique, mais si l'on évapore la liqueur il ne reste que du cyanure palladeux inaltéré.

Données thermiques. — Le cyanure de palladium est le seul cyanure que le cyanure de mercure forme par double décomposition avec les solutions métalliques. Cette particularité curieuse devait tenir à la chaleur de formation de ce corps ; c'est ce qui a été vérifié (Joannis)[1].

En effet, on a trouvé

$$\text{Pd} + \text{Cy gaz.} = \text{PdCy solide} + 11^{c},8.$$

Ce nombre, rapproché des chaleurs de formation du chlorure, du bromure et de l'iodure (Joannis), montre que le cyanure est formé avec un grand dégagement de chaleur sensiblement le même que pour l'iodure :

$$\begin{array}{ll} \text{Pd} + \text{Cl gaz.} = \text{Pd Cl solide} & + 20^{c},24 \\ \text{Pd} + \text{Br gaz.} = \text{Pd Br sol.} & + 16^{c},44 \\ \text{Pd} + \text{I gaz.} = \text{Pd I sol.} & + 12^{c},0 \\ \text{Pd} + \text{Cy gaz.} = \text{Pd Cy sol.} & + 11^{c},8 \end{array}$$

On peut encore tirer de ces nombres et de la chaleur de formation de l'oxyde palladeux, d'autres conclusions :

$$\text{Pd} + \text{O} = \text{PdO précipité dégage} + 10^{c},0$$ [1].

1. Joannis, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 295.

De là et de ce qui précède on conclut

PdO	précip.	+ HCl	dis.	= PdCl	solide	+ HO	dégage	+	$5^c,4$
PdO	id.	+ HBr	id.	= PdBr	id.	+ HO	id.	+	$7^c,4$
PdO	id.	+ HI	id.	= PdI	id.	+ HO	id.	+	$17^c,9$
PdO	id.	+ HCy	id.	= PdCy	id.	+ HO	id.	+	$22^c,4$

C'est-à-dire que l'on voit que pour l'oxyde de palladium, l'ordre d'affinité des quatre hydracides est complètement renversé. J'ai d'ailleurs vérifié directement ce fait par expérience : l'acide cyanhydrique mis en contact avec de l'iodure palladeux, le transforme en cyanure palladeux ; l'acide cyanhydrique précipite en outre les chlorure et bromure doubles de palladium et de potassium. C'est le seul métal, jusqu'ici, qui jouisse de cette propriété. Le mercure et l'argent sont cependant voisins : l'acide cyanhydrique déplace l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, mais non l'acide iodhydrique des sels de mercure ; il déplace seulement l'acide chlorhydrique dans les sels d'argent.

La grande quantité de chaleur dégagée ($+22^c,4$) dans la réaction PdO + HCy montre que l'acide palladeux et l'acide cyanhydrique sont, vis-à-vis l'un de l'autre, une base et un acide énergique, tandis que l'oxyde palladeux est une base faible vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, et l'acide cyanhydrique un acide faible en présence de la potasse (il est déplacé par l'acide carbonique). C'est une nouvelle preuve que les notions d'acides et de bases énergiques ne sont que relatives.

Cyanure palladeux et ammoniaque. — Lorsqu'on traite une solution ammoniacale d'un sel palladeux par du cyanure de mercure, il se dépose presque aussitôt des écailles cristallines incolores. On peut aussi dissoudre directement le cyanure palladeux dans l'ammoniaque. Leur formule est AzH^3PdCy ; on peut considérer ce corps comme du cyanure de palladammonium.

Cyanure double de palladium et de potassium, KCy,PdCy. — On obtient ce composé en dissolvant du cyanure palladeux dans du cyanure de potassium, et évaporant la solution. Il cristallise en prismes orthorhombiques (angle du prisme 108°). Quand on le chauffe, il fond et perd son eau vers 150° ; ce composé contient tantôt 1 et tantôt 3 équivalents d'eau.

Cyanure double de palladium et de baryum, BaCy,PdCy,4HO. — Le cyanure de palladium mélangé à du carbonate de baryte et traité par l'acide cyanhydrique, donne de grands prismes verdâtres isomorphes avec le platinocyanure de baryum ; c'est un cyanure double de palladium et de baryum.

Cyanure palladique. — C'est le précipité rose, floconneux, que l'on obtient quand on traite le chloropalladiate de potasse par le cyanure de potassium ; mais ce composé est peu stable, il devient bientôt bleu, en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Cyanure d'osmium. — On ne connaît que le cyanure OsCy. C'est un précipité violet foncé que l'on obtient quand on traite un osmiocyanure par de l'acide chlor-

hydrique à l'ébullition. Ce cyanure se combine avec divers autres en donnant des composés ayant pour formules M^2OsCy^3 et analogues aux ferrocyanures; l'acide correspondant, l'acide osmiocyanhydrique, a été isolé.

Acide osmiocyanhydrique. — On obtient ce corps en traitant une solution d'osmiocyanure de potassium par de l'acide chlorhydrique fumant; il se forme un précipité d'acide osmiocyanhydrique que l'on recueille sur un filtre (que l'on a eu soin de laver à l'acide chlorhydrique pour qu'il ne contienne pas de fer) et que l'on lave avec de l'acide chlorhydrique concentré. On le fait ensuite cristalliser dans de l'alcool, recouvert d'une couche d'éther. On obtient ainsi des cristaux prismatiques incolores appartenant au système du prisme hexagonal. Ils ne contiennent pas d'eau et sont inaltérables à l'air sec; au contact de l'air humide ils dégagent de l'acide cyanhydrique et il reste du cyanure d'osmium. Il est soluble dans l'eau et l'alcool; une petite quantité d'éther le précipite de ces solutions.

Osmiocyanure de potassium. — Ce composé a pour formule $K^2OsCy^3 + 3HO$. Ce sel a été découvert par Claus. On l'obtient très facilement en traitant l'osmiate de potasse par le cyanure de potassium. Pour cela, on dissout une partie d'acide osmique dans une lessive de potasse jusqu'à ce que la réaction soit faiblement alcaline; on la traite alors par une partie et demie de cyanure de potassium. Le liquide est ensuite évaporé à sec, la masse calcinée en vase clos, puis reprise par l'eau et mise à cristalliser. On obtient ainsi des lamelles cristallines que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. L'osmium métallique ne se dissout pas dans le cyanure de potassium, mais il déplace en partie le fer du ferrocyanure; ce n'est pas un procédé de préparation, parce que l'on ne peut pas séparer l'osmiocyanure du ferrocyanure.

L'osmiocyanure de potassium est isomorphe avec le ferrocyanure; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Quand il est hydraté, il est jaune; anhydre, il est blanc. L'acide chlorhydrique concentré le décompose, en donnant l'acide osmiocyanhydrique. L'acide azotique étendu le transforme avec un abondant dégagement de gaz en un composé de nitrosmiocyanogène; le soufre paraît aussi former un composé de sulfosmiacyanogène, mais ces réactions ont besoin d'être étudiées de nouveau. On n'a pas obtenu jusqu'ici de composés analogues aux ferricyanures.

L'osmiocyanure de potassium donne avec les sels de :

cuivre	un précipité	brun rouge;
ferreux	—	bleu se fonçant à l'air;
ferriques	—	violet;
argent	—	blanc cristallin;
mercureux	—	— —
plomb	—	— —
zinc	—	blanc gélatineux;
cadmium	—	— —

Osmiocyanure de baryum, $Ba^2OsCy^3,3HO$. — Ce composé se prépare en traitant l'osmiocyanure de fer par l'eau de baryte qui précipite l'oxyde de fer et donne

une solution d'osmiocyanure de potassium. L'excès de baryte employé est précipité par l'acide carbonique, et la solution filtrée est évaporée à la température ordinaire, en présence de l'acide sulfurique. Il cristallise en prismes orthorhombiques d'un jaune orangé, facilement solubles dans l'eau et l'alcool. A la température ordinaire, il ne se décompose pas, mais il perd l'eau vers 50°.

Osmiocyanure de baryum et de potassium. — La formule est $BaKOsCy^3,3HO$. — On l'obtient quand on laisse refroidir le mélange, fait à chaud, de deux dissolutions contenant, l'une, une partie de chlorure de baryum, et l'autre, deux parties d'osmiocyanure de potassium. Ce sont de petits cristaux jaunes ayant la forme de rhomboèdres; ce sel est efflorescent; il est peu soluble dans l'eau froide, mais il l'est facilement dans l'eau bouillante.

Osmiocyanure de fer. — L'osmiocyanure de potassium précipite les sels ferreux en bleu clair; mais il ne tarde pas, au contact de l'air, à devenir plus foncé et l'acide azotique le transforme en un composé violet qui est peut-être analogue au bleu de Turnbull; il aurait alors pour composition $Fe^5Os^2Cy^6$. D'après Martius, on obtient aussi un précipité violet quand on traite un sel ferrique par un osmiocyanure alcalin; c'est probablement l'osmiocyanure ferrique : $Fe^4Os^3Cy^9$ ou $Fe_{\frac{2}{3}}^2OsCy^3$.

Les alcalis le décomposent à l'ébullition, comme ils font avec le ferrocyanure ferrique, en mettant en liberté de l'oxyde de fer. Ce composé est d'une couleur violette magnifique avec des reflets cuivrés quand elle est sèche.

Cyanure de rhodium. — La formule est Rh^2Cy^3. C'est une poudre d'un beau rouge carmin, soluble dans le cyanure de potassium; il se forme dans ces conditions un rhodiocyanure analogue à l'iridiocyanure; l'acide acétique décompose le rhodiocyanure de potassium en laissant le cyanure de rhodium inattaqué.

Cyanure d'iridium. — On ne connaît qu'un seul cyanure d'iridium qui a pour formule Ir^2Cy^3. C'est un précipité vert que l'on obtient par la décomposition de l'acide iridiocyanhydrique; il s'unit aux autres cyanures pour former des combinaisons de la formule $M^3Ir^2Cy^6$, analogues aux ferricyanures.

Acide iridiocyanhydrique, $H^3Ir^2Cy^6$. — On obtient ce composé en traitant l'iridiocyanure de baryum par l'acide sulfurique; la liqueur filtrée est ensuite additionnée d'éther, et l'acide se précipite. Au contact de l'acide chlorhydrique, il donne, au bout de quelque temps, un précipité vert de cyanure d'iridium.

Iridiocyanure de potassium[1], $K^3Ir^2Cy^6$. — On prépare ce sel de plusieurs façons : on calcine un mélange de ferrocyanure de potassium et d'iridium métallique; la masse est ensuite épuisée par l'eau chaude, puis la solution filtrée et évaporée. Les premiers cristaux que l'on recueille sont du ferrocyanure de potassium, l'iridiocyanure se dépose ensuite; on le purifie par une nouvelle cristallisation. On peut aussi décomposer, soit l'iridiocyanure de cuivre par de la potasse, soit celui

1. Wöhler et Booth, *Pogg.*, t. XXXI, p. 161.

de baryum par du sulfate de potasse. Lorsqu'on fond du chloriridiate d'ammoniaque avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine et que l'on maintient la masse en fusion, pendant 10 ou 15 minutes, on obtient de l'iridiocyanure de potassium que l'on retire ensuite en lessivant la masse et faisant cristalliser la dissolution.

Ce sel est très stable ; il cristallise en prismes appartenant au système orthorhombique. Il n'est pas décomposé, même quand on le chauffe dans un courant de chlore.

Iridiocyanure de baryum. — Ce composé, qui a pour formule $Ba^3Ir^2Cy^6,18HO$, s'obtient en fondant du chloriridiate d'ammoniaque avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium. Une fois la masse refroidie, on la dissout dans l'eau et on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre l'excès de cyanure alcalin. On précipite alors la liqueur par du sulfate de cuivre. Le précipité contient à la fois du platinocyanure et de l'iridiocyanure, parce que le chloriridiate employé contient souvent du platine. Ce mélange est alors mis à digérer avec un excès de baryte dont on se débarrasse ensuite par un courant d'acide carbonique. La liqueur, mise à évaporer, dépose d'abord des cristaux de platinocyanure, puis des cristaux d'iridiocyanure.

L'iridiocyanure de baryum cristallise dans le système du prisme droit à base carrée. Ils s'effleurissent à l'air, en perdant 12 équivalents d'eau seulement. Ils sont facilement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; ils jouissent, vis-à-vis des acides, d'une très grande stabilité.

ANALYSE DES COMPOSÉS DU CYANOGÈNE[1]

Ces divers procédés indiqués pour analyser les cyanures métalliques varient beaucoup avec la nature des combinaisons dans lesquelles le cyanogène est engagé et la facilité plus ou moins grande avec laquelle on peut décomposer ces cyanures. Nous indiquerons d'abord les procédés généraux, puis ceux qui s'appliquent dans quelques cas particuliers où les méthodes générales sont défectueuses.

I. ACIDE CYANHYDRIQUE LIBRE.

Cet acide peut se doser soit en poids à l'état de cyanure d'argent, soit volumétriquement, après l'avoir neutralisé par la potasse au moyen du procédé de Fordos et Gélis ou de celui de Liebig. Ces deux méthodes seront étudiées à propos des cya-

1. Frésénius, *Analyse quantitative*

nures alcalins, l'acide cyanhydrique étant transformé tout d'abord dans ces méthodes en cyanure de potassium.

Dosage de l'acide cyanhydrique en poids à l'état de cyanure d'argent. — La liqueur contenant l'acide cyanhydrique est versée dans un excès d'azotate d'argent; on acidule la liqueur par quelques gouttes d'acide azotique. Le cyanure d'argent se rassemble facilement et on le recueille sur un filtre et on le lave. On peut ensuite opérer de deux façons distinctes : peser le cyanure d'argent séché ou bien le décomposer au rouge et peser l'argent qui résulte de la calcination. Dans le premier cas on recueille le cyanure d'argent sur un filtre séché et pesé, on le porte dans une étuve à 100° et on le pèse de nouveau. Dans le second cas on recueille le cyanure d'argent sur un filtre, puis dans un creuset en porcelaine, on incinère le filtre et l'on calcine le tout au rouge pendant environ un quart d'heure; on pèse alors le creuset après son complet refroidissement, on le porte de nouveau au rouge et, après quelques minutes, on le laisse de nouveau refroidir pour le peser, afin de vérifier si le poids n'a pas varié et si tout le cyanogène avait été chassé lors de la première calcination. Une fois que le poids ne varie plus, le poids d'argent obtenu, diminué du poids des cendres du filtre, permet de calculer le poids de cyanure d'argent et par suite de cyanogène ou d'acide cyanhydrique qu'il y avait dans la liqueur.

Observations particulières. — Quand la dissolution d'acide cyanhydrique que l'on analyse est de l'eau de laurier-cerise ou d'amandes amères, certaines précautions doivent être prises, parce que tout le cyanogène que ces eaux contiennent ne s'y trouve pas uniquement à l'état d'acide cyanhydrique, mais aussi sous forme de cyanhydrate d'ammoniaque et de cyanhydrate de benzaldéhyde. Feldhaus conseille d'employer pour 100 gr. d'eau d'amandes environ 1gr,2 d'azotate d'argent dissous dans un peu d'eau et 2 ou 3 c. c. d'ammoniaque de densité 0,96; on acidifie de suite par l'acide azotique, on filtre et sur une portion du liquide filtré on essaye si l'on a mis un excès d'azotate d'argent; dans une autre on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à forte alcalinité, puis de l'acide azotique jusqu'à réaction acide; s'il se formait un trouble dans la liqueur, tout le cyanhydrate de benzaldéhyde n'aurait pas été décomposé et l'analyse devrait être recommencée.

II. CYANURES MÉTALLIQUES.

1° Dosage du cyanogène :
- A. Dans les cyanures alcalins.
- B. Dans les cyanures décomposables par l'azotate d'argent en présence d'acide azotique ou d'ammoniaque.
- C. Dans le cyanure de mercure.
- D. Dans les cyanures décomposables par le bioxyde de mercure.

2° Dosage des métaux.

A. — Pour les cyanures alcalins, on les traite par un excès d'azotate d'argent, puis on acidule par l'acide azotique et l'on filtre. Le précipité est ensuite traité

comme nous l'avons vu plus haut et pesé à l'état de cyanure d'argent ou, après calcination, à l'état d'argent. Dans le liquide filtré on peut doser les diverses bases alcalines.

On peut encore employer trois autres méthodes fondées sur les procédés volumétriques.

Méthode de Fordos et Gélis. — Le cyanure alcalin est traité par une dissolution d'iode et il se trouve décomposé d'après la réaction suivante :

$$KCy + 2Io = KIo + IoCy.$$

Il faut donc 2 équivalents d'iode pour décomposer 1 équivalent de cyanogène.

Voici comment l'on opère : Le cyanure alcalin dissous est mélangé avec une dissolution de bicarbonate de potasse afin de neutraliser l'excès de base que le cyanure peut contenir (ce qui arrive par exemple quand le cyanure que l'on dosé provient d'une solution d'acide cyanhydrique à analyser). Il n'y a de cette façon dans la liqueur que de l'acide carbonique en liberté. On verse alors une solution titrée d'iode dissous dans l'iodure de potassium jusqu'à ce que la dernière goutte ajoutée donne à la liqueur la teinte jaune en donnant un excès d'iode. Cette coloration est très sensible et elle indique mieux la fin de l'opération, dans cette réaction, que l'emploi de l'amidon qui se colore peu à peu avant que tout le cyanure ait été décomposé. Le nombre d'équivalents d'iode employé divisé par deux, indique le nombre d'équivalents de cyanogène qui se trouvaient dans la liqueur soumise à l'analyse.

Méthode de Liebig[1]. — Si l'on ajoute à une solution de cyanure de potassium, qui peut contenir sans inconvénient un excès de base, une solution d'azotate d'argent, goutte à goutte, les premières gouttes forment un précipité non permanent, parce que le cyanure d'argent formé se dissout dans le cyanure de potassium non encore décomposé. Le composé qui se forme a pour formule KCy,AgCy. Le précipité ne devient permanent que lorsque tout le cyanogène est à l'état de cyanure double d'argent et de potassium ; il en résulte qu'à ce moment, pour 2 équivalents de cyanogène on a employé 1 équivalent d'azotate d'argent. En général, à la solution de cyanure de potassium on ajoute quelques gouttes de chlorure de sodium qui ne donne un précipité permanent que quand tout le cyanogène est à l'état de cyanure double d'argent et de potassium. Ce procédé sert aussi à doser l'acide cyanhydrique après l'avoir neutralisé par un excès de potasse. Avec l'eau d'amandes amères on obtient toujours des nombres un peu trop forts.

Méthode de Buignet[2]. — On place dans un petit ballon à fond plat 100 c.c. du liquide à expérimenter et l'on y ajoute un grand excès d'ammoniaque, 10 c.c. environ. On a préparé, d'autre part, une solution normale de sulfate de cuivre en faisant dis-

1. Liebig, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXVII, p. 102; Souchay, *Zeitschr. für analyt. Chem.*, t. II, p. 180.
2. Buignet, *Journ. Chim. et Pharm.*, t. XXXV, p. 168.

soudre 23,09 de ce sel dans une quantité d'eau distillée telle que la solution occupe exactement le volume d'un litre ; on verse de cette solution au moyen d'une burette graduée jusqu'à ce que la liqueur ne se décolore plus. Chaque division de la burette (dixième de centimètre cube) correspond à 1 milligramme d'acide cyanhydrique. Cette méthode ne donne pas des résultats très concordants.

Liebig a cherché ce qui se passait dans cette réaction, et il a trouvé que ce n'était pas un cyanure double incolore de cuivre et de potassium qui se formait, mais que la moitié du cyanogène était transformée en cyanure de cuivre et l'autre moitié était transformée en urée et oxalate d'urée ; cette dernière moitié était plus ou moins égale à la première, selon les proportions relatives d'ammoniaque.

B. — Dans les cyanures décomposables par l'azotate d'argent en présence de l'acide azotique ou de l'ammoniaque.

On fait digérer quelque temps, en agitant fréquemment, le cyanure à analyser avec une solution étendue d'azotate d'argent ; on ajoute ensuite, quand la décomposition semble terminée, de l'acide azotique et on laisse le tout digérer quelque temps à une douce température. Quand le cyanure d'argent est devenu bien blanc, on filtre et l'on calcine le précipité de cyanure d'argent ; il est ensuite bon de s'assurer si l'argent provenant de cette calcination est bien exempt des métaux qui accompagnaient le cyanure. D'après Rose, cette méthode convient parfaitement pour l'analyse des combinaisons de cyanure de potassium avec les cyanures de nickel, de cuivre et de zinc.

On peut aussi, d'après Weith[1], décomposer un certain nombre de cyanures doubles tels que le ferrocyanure de potassium, le bleu de Prusse, le cobalticyanure de potassium avec une dissolution ammoniacale d'azotate d'argent. On chauffe le tout dans un tube fermé à 100° pendant quatre ou cinq heures. La liqueur est ensuite versée dans une capsule ; on chauffe légèrement pour dissoudre les cristaux de cyanure double d'argent et d'ammonium ; on filtre et on lave avec de l'ammoniaque le précipité d'oxyde qui reste sur le tube. On étend alors d'eau le liquide filtré et on le décompose par l'acide azotique, qui détruit le cyanure d'ammonium et laisse précipiter le cyanure d'argent.

C. — Dans le cyanure de mercure. On peut doser le cyanogène dans le cyanure de mercure par le procédé général des analyses organiques.

Rose et Finkener[2] ont indiqué un autre procédé plus commode et qui permet de doser exactement le cyanogène dans la dissolution du cyanure de mercure. Ce procédé consiste dans la transformation du cyanure de mercure en cyanure de zinc. On ajoute pour cela à la dissolution de cyanure de mercure une dissolution ammoniacale d'azotate de zinc, de façon à employer environ 2 équivalents de zinc pour 1 de mercure. On précipite alors la liqueur par un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que le précipité qui se forme soit absolument blanc (dépourvu de sulfure noir de mercure) ; tout le mercure est alors précipité et le cyanogène, dont aucune portion ne s'est échappée à cause de l'excès d'ammoniaque, se trouve

1. Weith, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, t. IX, p. 379.
2. Rose et Finkener, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, t. I, p. 288.

à l'état de cyanure de zinc dissous dans l'ammoniaque. Cette dissolution, à laquelle on joint les eaux ammoniacales de lavage du précipité, est traitée par de l'azotate d'argent : on ajoute ensuite de l'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction acide ; le cyanure d'argent se précipite. On le lave d'abord par décantation, puis on le fait chauffer à une douce chaleur pendant quelque temps avec une solution d'azotate d'argent pour le débarrasser du cyanure de zinc qu'il a entraîné.

D. — Cyanures décomposables par le bioxyde de mercure.

Un grand nombre de cyanures sont décomposés quand on les fait bouillir quelque temps en présence de l'oxyde de mercure ; il se forme dans ce cas du cyanure de mercure et de l'oxyde du métal du cyanure. Rose conseille de faire bouillir le cyanure avec un excès d'oxyde de mercure ; la décomposition une fois terminée, on neutralise le plus possible la solution au moyen d'acide azotique (la liqueur doit rester faiblement alcaline), on filtre, on lave à l'eau chaude et dans le liquide filtré on dose le cyanure de mercure comme il a été dit plus haut. Dans le cas de l'analyse d'un bleu de Prusse, le dosage du fer se fait de suite en séchant le précipité recueilli, puis le calcinant au rouge de façon à chasser tout l'oxyde de mercure ; le fer reste à l'état de peroxyde.

2° DOSAGE DES MÉTAUX.

Les principaux agents employés pour chasser le cyanogène de ses combinaisons dans le but de doser les métaux qui s'y trouvent associés sont au nombre de trois : l'acide sulfurique concentré, le sulfate mercurique et le chlorhydrate d'ammoniaque. Dans certains cyanures on peut doser le métal en les décomposant par la chaleur ; mais ces cyanures sont peu nombreux.

Décomposition par l'acide sulfurique. — On chauffe les cyanures dans un creuset de platine en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré, étendu du tiers de son poids d'eau ; on chauffe de façon à volatiliser l'excès d'acide. On reprend ensuite par l'eau, additionnée d'acide chlorhydrique quand cela est nécessaire, et l'on sépare les métaux d'après les méthodes ordinaires. Ce procédé ne réussit pas avec le cyanure de mercure, à cause de la volatilisation d'une petite quantité de mercure ; mais dans ce cas le mercure est très bien précipité par l'acide sulfhydrique, surtout si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque.

Décomposition par le sulfate mercurique. — On chauffe le cyanure à analyser dans un creuset de platine avec environ 6 fois son poids de sulfate mercurique (neutre ou basique) ; on maintient le tout au rouge pendant quelque temps, jusqu'à ce que le creuset ne perde plus de poids. On reprend le résidu par l'eau et on l'analyse d'après les procédés ordinaires.

Décomposition par le chlorhydrate d'ammoniaque. — On calcine, au rouge, dans un courant d'hydrogène, la matière mélangée avec deux ou trois fois son poids de sel ammoniac ; la masse qui reste est un mélange de métal réduit et

de chlorure alcalin. Cette méthode est surtout employée pour les cyanures doubles de potassium et de nickel ou de cobalt.

III. MÉTHODES PARTICULIÈRES.

Dosage du ferrocyanure de potassium. — Ce dosage se fait au moyen du permanganate de potasse titrée par un procédé quelconque, ou mieux, suivant de Haen, au moyen de ferrocyanure de potassium chimiquement pur. Deux équivalents de ferrocyanure se transforment en un équivalent de ferricyanure avec séparation d'un équivalent de potassium qui s'unit au chlore mis en liberté dans l'action du permanganate de potasse sur l'acide chlorhydrique. Voici comment on opère : On pèse le sel à analyser, on le dissout dans assez d'eau pour qu'il n'y ait pas plus de 1 gr. par litre. On acidifie alors fortement par l'acide chlorhydrique et on ajoute le permanganate peu à peu et en remuant souvent.

Pour essayer les prussiates qui renferment d'autres corps pouvant agir sur le caméléon, on précipite la solution légèrement acidulée avec du perchlorure de fer; puis le précipité de bleu de Prusse ainsi formé est lavé et traité par la plus petite quantité possible de potasse; on acidifie par l'acide sulfurique et l'on continue comme précédemment.

Dosage des bleus de Prusse. — On les décompose par la potasse et l'on dose le ferrocyanure de potassium ainsi formé par le procédé précédent.

Dosage du ferricyanure de potassium. — Ce dosage se fait par deux procédés distincts. On peut réduire la dissolution de ferricyanure de potassium, soit par l'oxyde de plomb en présence de la potasse, soit par le sulfate de protoxyde de fer, soit par l'amalgame de sodium. Le procédé le plus commode est celui du sulfate de protoxyde de fer : on ajoute un grand excès de potasse au ferricyanure, on fait bouillir et l'on ajoute du sulfate de protoxyde de fer : il se forme un précipité d'abord jaune de peroxyde, puis gris noir d'oxyde magnétique. On laisse refroidir et l'on étend d'eau la liqueur de façon qu'elle occupe un volume connu, 500 centimètres cubes par exemple; on dose alors le ferrocyanure formé, dans deux essais faits sur 100 centimètres cubes, par le permanganate de potasse.

Le procédé suivant, imaginé par Lenssen et modifié par Mohr, est fondé sur une réaction toute différente : on transforme le ferricyanure de potassium en ferrocyanure par l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium, une proportion équivalente d'iode est mise en liberté et on la dose par l'hyposulfite de soude ; la réaction est :

$$K^3Fe^2Cy^6 + KI = 2K^2FeCy^3 + I.$$

Mais cette réaction ainsi effectuée est plus ou moins complète suivant La concentration de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. Mohr a perfectionné cette méthode en faisant la réaction en présence du sulfate de zinc, c'est alors le ferricyanure de zinc qui se transforme en ferrocyanure de zinc en mettant la quantité d'iode correspondante en liberté. Voici comment l'on opère : La substance pesée

est dissoute, puis traitée par l'iodure de potassium, l'acide chlorhydrique et le sulfate de zinc; au bout de quelque temps on neutralise par un léger excès de carbonate de soude. L'iode mis en liberté est alors dosé par l'hyposulfite de soude.

BIBLIOGRAPHIE.

Cyanures.

Ahlen. Bull. Soc. Chim., t. XXVII, p. 365.
Atterberg. Bull. Soc. Chim., t. XXI, p. 160.
Baillet. J. pr. Chem., t. XII, p. 56.
Baudrimont. Comptes rendus, t. LXXXIX, p. 1115.
Baup. Ann. Chim. Phys. (3), t. LIII, p. 466.
Berthelot. Ann. Chim. Phys. (4), t. XX, 503.
Berzélius. Pogg., t. XXII, p. 26, et Jahresb., t. XX, p. 152.
Bette. Ann. Pharm., t. XXII, p. 148; t. XXIII, p. 120.
Bineau. Ann. Chim. Phys., t. LXVII, p. 231.
Bockmann. Liebig. Chimie organique, t. I, p. 174, et Ann. Chim. Pharm., t. XXII, p. 153.
Bong. Bull. Soc. Chim., t. XXIV, p. 268.
Bouis. Ann. Chim. Phys., t. XX, p. 446.
Brett. Phil. Mag., t. XII, p. 235, 342, et J. pr. Chem., t. XII, p. 430.
Buignet. J. Chim. Pharm., t. XXXV, p. 168.
Bunsen. Pogg., t. XXXVI, p. 413.
Caillot. J. Pharm., t. XVII, p. 351, et Ann. Chim. Phys., t. XIX, p. 220.
Caillot et Podevin. — J. Pharm., t. XI, p. 246.
Cenedella. J. Pharm., t. XXI, p. 683.
Clève. Bull. Soc. Chim., t. XXIII, p. 71,
Clève et Hœglund. — Bull. Soc. Chim., t. XVIII, p. 193.
Cloez et Cannizaro. — Comptes rendus, t. XXXII, p. 62.
Carriol et Berthemot. — J. Pharm., t. XVI, p. 444.
Custer. Jahresb., t. VIII, p. 477
Czudnowicz. J. f prakt. Chem., t. LXXX, p. 16.
Descamps. Comptes rendus, t, XLVII, p. 330.
Desfosses. J. Chim. méd., t. VI, p. 261.
Ste-Claire Deville. — Comptes rendus, t. LVI, p. 891.
Dobereiner. Schw., t. XXVIII, p. 107.
Duflos. Schw., t. LXV, p. 112 et 238.
Etard. Comptes rendus, t. LXXXVIII, p. 649.
Erlenmeyer. J. prakt. Chem., t. XLVIII, 356.
Fownes. Phil. Mag., t. XXIV, p. 21.
Frésénius. Analyse quantitative.
Gentl. Zeitschr. f. Chem. (2), t. IV, p. 525, et t. V, p. 702.
Gerhardt. Compte rendu des trav. de chim., 1850, p. 147.
Geuther. Ann. Chim. Pharm., t. CVI, p. 241.
Glasford et Napier. — Phil. Mag., t. XXV, p. 66.
Guinon. Ann. Chim. Phys. (3), t. XXXV, p. 144.
Hadow et Weith. — Ann. Chim. Phys. (4), t. XVII, p. 456.
Henry. J Pharm., t XV, p. 57, et t. XXIII, p. 25.
Henry et Boutron. — J. Pharm., t. XXII, p. 112.
Hilkenkamp. — Ann. Chim. Phys. (3), XLVII, p. 781, et Ann. der Chem. u. Pharm., t. XCVII, p. 218.
Huebner et Frerichs. — Deuts. Gesels., 1877, p. 740.
Huebner et Wehrane. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXVIII, p. 254, et t. CXXXII, p. 277.
Jacquemyns. Ann. Chim. Phys. (5). t. IV, p. 135.
Joannis. Ann. Chim. Phys. (5), t. XXVII, p. 482, et Comptes rendus, t. XCV, p. 295.
Johnston. Phil. Trans., 1839, p. 113.
Jolin. Bull. Soc. Chem., t. XXI, p. 535.
Knapp. Traité de Chimie industrielle.
Kœssler. Pogg., t. LXXIV, p. 274.
Kyd. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXIV, p. 340.
Langlois. Ann. Chim. Phys. (3), t. I, p. 111

Liebig. Pogg., p. 571; Ann. Chim. Pharm., t. XXXVIII, p. 21; t. L, p. 357; t. LXXVIII, p. 102, et Schw., t. XLIX, p. 235.
Liebig et Redtenbacher. — Ann. Pharm, t. XXXVIII, p. 129.
Lindbourg. Bull. Soc. Chim., t. XXIX, p. 417.
Lœwenthall. J. f. prakt. Chem., t. LXXVII, p. 321.
Longchamps. Comptes rendus, t. XI, p. 360.
Meillet. N. J. Pharm., t. III, p. 443.
Merk. Rep., t. XLVIII, p. 190.
Mialhe. Ann. Chim. Phys., t. V. p. 181.
Nylander. Oefv. of Akad. fœrhaudl, p. 281, 1859, et Rép. Chim. p., t. II, p. 324.
Oppenheim. J. f. prakt. Chem., t. LXXXI, p. 305.
Piccard. J. f. prakt. Chem., t. LXXXVI, p. 449.
Playfair. Phil. Mag., t. XXXVI, p. 197, 271 et 348.
Poggiale. Comptes rendus, t. XXIII, p. 762.
Popp. Ann. Chim. Pharm., t. CXXXI, p. 179.
Preuss. Ann. Pharm., t. XXIX, p. 323.
Proust. Ann. Chim., t. LX. p. 228.
Rammelsberg. — Pogg., t. XXXVIII, p. 364; t. XLII, p. 114; t. LIX, p. 2; t. CVI, p. 491.
Reimann et Carius. — Ann. Chem. Pharm., t. CXIII, p. 39.
Reindel. J. prakt. Chem., t. LXV, p. 450; t. LXXVI, p. 342; t. C, p. 6, et Zeitschr. f. Chem. (2), t. IV, p. 601.
Reynoso. Ann. Chim. Phys. (3), t. XXX, p. 252; t. XLV, p. 111.
Romilly. Comptes rendus, t. LXV, p. 865.
Rose et Finkener. — Zeitschr. f. anal. Chem., t. I, p. 228.
Roussin. Ann. Chim. Phys. (3), t. LII, p. 285.
Saint-Evre. Ann. Chim. Phys. (3), t. XLI, p. 461.
Schaller. Bull. Soc. Chim., t. II, p. 93.
Schindler. Mag. Pharm., t. XXXVI, p. 67.
Schneider. J. prakt. Chem., t. CIV, p. 83.
Serullas. Ann. Chim. Phys (3). t. XXXI. p. 100.
Skraupp. Deutsch. Chem. Ges. Ber., t. VIII, p. 1503.
Souchay. Zeitschr. f. anal. Chem., t. II, p. 180.
Souville. J. Pharm., t. XXVI, p. 476.
Staedeler. Ann. Chim. Pharm., t. CLI, p. 1.
Thaulow. J. pr. Chem., t. XXXI, p. 220.
Turner. Edin. J. of Sc., t. V, p. 243.
Wallac. Bull. Soc. Chim., t. XXIII, p. 19.
Weitt. Zeitschr. f. anal. Chem., t. IX, p. 379.
Weselsky. Vien. Akad. Ber., t. LX, p. 261, et Chem. Cent., 1870, p. 92.
Wietzki. Bericht. deuts. Chem., 1872, p. 996.
Wiggers. Ann. Pharm., t. XXIX, p. 312.
Winckler. Bruns. Arch., t. VIII, p. 83.
Witstein. Rep., t. LXIII, p. 214.
Wohler. Ann. Pharm., t. LXXIII, p. 347; Ann. Chim. Phys., t. XXVIII, p. 382; t. XXIX, p. 1 6; Pogg., t. I, p. 235; t. LXXVIII, p. 401, et Compt. rend., t. XXIX, p. 505.
Wohler et Booth. — Pogg., t. XXXI, p. 1 1.
Woufor. J. of the Chem. Soc., t. XV, p. 357.
Wyrouboff. Ann. Chim. Phys., t. XVI, p. 288.
Zino. J. Pharm. Chem. (4), t. XXII, p. 101.



TABLE DES MATIÈRES

CARBONE

CARBONES AMORPHES

CHARBONS FOSSILES

PROPRIÉTÉS DES CARBONES

COMBINAISONS DU CARBONE

CYANOGÈNE ET CYANURES

